



**Titre:** Étude du phénomène d'hydratation et du comportement à la  
Title: lixiviation des remblais miniers en pâte cimentés

**Auteur:** Éliane Fried  
Author:

**Date:** 2006

**Type:** Mémoire ou thèse / Dissertation or Thesis

**Référence:** Fried, É. (2006). Étude du phénomène d'hydratation et du comportement à la  
Citation: lixiviation des remblais miniers en pâte cimentés [Mémoire de maîtrise, École  
Polytechnique de Montréal]. PolyPublie. <https://publications.polymtl.ca/7976/>

 **Document en libre accès dans PolyPublie**  
Open Access document in PolyPublie

**URL de PolyPublie:** <https://publications.polymtl.ca/7976/>  
PolyPublie URL:

**Directeurs de  
recherche:**  
Advisors:

**Programme:** Non spécifié  
Program:

UNIVERSITÉ DE MONTRÉAL

ÉTUDE DU PHÉNOMÈNE D'HYDRATATION ET DU COMPORTEMENT À LA  
LIXIVIATION DES REMBLAIS MINIERES EN PÂTE CIMENTÉS

ÉLIANE FRIED

DÉPARTEMENT DES GÉNIES CIVIL, GÉOLOGIQUE ET DES MINES  
ÉCOLE POLYTECHNIQUE DE MONTRÉAL

MÉMOIRE PRÉSENTÉ EN VUE DE L'OBTENTION  
DU DIPLÔME DE MAÎTRISE ÈS SCIENCES APPLIQUÉES  
(GÉNIE MINÉRAL)



Library and  
Archives Canada

Bibliothèque et  
Archives Canada

Published Heritage  
Branch

Direction du  
Patrimoine de l'édition

395 Wellington Street  
Ottawa ON K1A 0N4  
Canada

395, rue Wellington  
Ottawa ON K1A 0N4  
Canada

*Your file    Votre référence*

*ISBN: 978-0-494-29233-4*

*Our file    Notre référence*

*ISBN: 978-0-494-29233-4*

#### NOTICE:

The author has granted a non-exclusive license allowing Library and Archives Canada to reproduce, publish, archive, preserve, conserve, communicate to the public by telecommunication or on the Internet, loan, distribute and sell theses worldwide, for commercial or non-commercial purposes, in microform, paper, electronic and/or any other formats.

The author retains copyright ownership and moral rights in this thesis. Neither the thesis nor substantial extracts from it may be printed or otherwise reproduced without the author's permission.

#### AVIS:

L'auteur a accordé une licence non exclusive permettant à la Bibliothèque et Archives Canada de reproduire, publier, archiver, sauvegarder, conserver, transmettre au public par télécommunication ou par l'Internet, prêter, distribuer et vendre des thèses partout dans le monde, à des fins commerciales ou autres, sur support microforme, papier, électronique et/ou autres formats.

L'auteur conserve la propriété du droit d'auteur et des droits moraux qui protègent cette thèse. Ni la thèse ni des extraits substantiels de celle-ci ne doivent être imprimés ou autrement reproduits sans son autorisation.

---

In compliance with the Canadian Privacy Act some supporting forms may have been removed from this thesis.

Conformément à la loi canadienne sur la protection de la vie privée, quelques formulaires secondaires ont été enlevés de cette thèse.

While these forms may be included in the document page count, their removal does not represent any loss of content from the thesis.

Bien que ces formulaires aient inclus dans la pagination, il n'y aura aucun contenu manquant.

  
**Canada**

UNIVERSITÉ DE MONTRÉAL

ÉCOLE POLYTECHNIQUE DE MONTRÉAL  
UNIVERSITÉ DU QUÉBEC EN ABITIBI-TÉMISCAMINGUE

Ce mémoire intitulé :

ÉTUDE DU PHÉNOMÈNE D'HYDRATATION ET DU COMPORTEMENT À LA  
LIXIVIATION DES REMBLAIS MINIERES EN PÂTE CIMENTÉS

présenté par : FRIED Éliane

en vue de l'obtention du diplôme de : Maîtrise ès sciences appliquées

a été dûment accepté par le jury d'examen constitué de :

M. SIMON Richard, Ph.D., président

M. BENZAAZOUA Mostafa, Ph.D., directeur de recherche

M. BUSSIERE Bruno, Ph.D., codirecteur de recherche

M. BELEM Tikou, Ph. D., codirecteur de recherche

M. TAGNIT-HAMOU Arezki, Ph.D., membre externe



## Dédicace

*À mes parents,*

## Remerciements

Je tiens en premier lieu à remercier chaleureusement Mostafa Benzaazoua, mon directeur de recherche, pour m'avoir fait entrer dans le « monde du RMPC », pour son encadrement, ses critiques et son soutien qui m'ont beaucoup apporté. Merci à mes codirecteurs, Bruno Bussière et Tikou Belem pour leurs conseils avisés et leur disponibilité.

Merci à la Chaire de Recherche du Canada sur la Gestion intégrée des rejets miniers sulfureux par remblayage pour le financement du projet. Merci aussi à la Chaire Industrielle CRSNG Polytechnique-UQAT en Environnement et Gestion des Rejets Miniers et à l'Unité de Recherche et de Service en Technologie Minérale pour la mise à disposition d'équipements. Merci à Lafarge Nord Amérique pour avoir gracieusement fourni les liants.

Un grand merci à toute l'équipe de l'URSTM : aux professeurs, aux agents de recherche, aux techniciens et aux chimistes pour leur disponibilité et pour leur patience sous le flux incessant de mes questions et à tous les étudiants qui ont contribué de près ou de loin à l'avancement de ce projet. C'est un réel plaisir et une source de motivation de travailler avec cette équipe.

Merci à ma famille, et en particulier, à mes parents et à ma sœur qui m'ont transmis la curiosité pour toutes choses et l'envie d'apprendre.

Enfin, toute ma gratitude va à mon merveilleux mari, Taoufiq, dont le soutien et la patience m'ont permis de mener à bien ce projet sur ces deux longues années. *(J'te marierais bien une deuxième fois...)*

## Résumé

Le remblayage des cavités souterraines par le remblai minier en pâte cimenté (RMPC) est une méthode de plus en plus utilisée par les opérateurs miniers. Cette méthode s'apparente à une méthode de stabilisation/solidification par liants hydrauliques. En effet, la méthode du RMPC consiste à mélanger des résidus miniers à l'état filtré avec un liant hydraulique et de l'eau pour viser une consistance facilitant son transport jusqu'aux lieux de remblayage. Le liant confère une résistance mécanique au RMPC après curage. Alors, le chantier remblayé peut participer au support de terrain et permettre l'extraction d'une quantité plus importante de minerai. De plus, l'ajout de liant permettrait la rétention physique des métaux par encapsulation.

L'oxydation des sulfures par l'oxygène et l'eau produit de l'acidité, des sulfates et des métaux en solution. Cependant, il a été démontré que ces réactions sont largement réduites dans les RMPC. Les phases cimentaires contribuent à la neutralisation de l'acidité (si elle est générée) et à la rétention des métaux par différents mécanismes. Les matériaux ainsi stabilisés présentent des propriétés mécaniques et hydrauliques particulières.

Afin de caractériser les phases cimentaires dans les RMPC, plusieurs méthodes ont été étudiées. Les méthodes de caractérisation les plus utilisées à ce sujet sont la spectroscopie et la thermogravimétrie. La méthode la plus efficace pour obtenir la spéciation d'un élément dans une matrice cimentaire est la spectrométrie d'absorption des rayons X en mode EXAFS. C'est toutefois une méthode coûteuse et peu accessible.

Dans le but d'étudier le comportement à la lixiviation de matériaux stabilisés et la spéciation des métaux dans les phases cimentaires, une synthèse des méthodes existantes pour y parvenir a été réalisée. Il existe un nombre assez important de types et de dispositifs de lixiviation différents. La méthode la plus

commune est la lixiviation en flacons agités. Deux autres méthodes ont été répertoriées : la dissolution sélective et les isothermes de rétention.

À la lumière de cela, une procédure de laboratoire a été développée. Elle a consisté à préparer différentes recettes de RMPC en utilisant des résidus riches en sulfures et d'autres qui en sont dépourvus, deux types de liants et des eaux de mélange ayant des concentrations variées en sulfates, en cuivre et en zinc. Après la cure, la résistance mécanique et la porosité ont été évaluées et l'eau des pores de chaque mélange a été extraite et analysée. La caractérisation de la minéralogie des phases cimentaires a été réalisée à l'aide d'une étude pluridisciplinaire regroupant : la microscopie Électronique à Balayage couplée à la spectrométrie X à dispersion d'énergie (MEB-EDS), la spectrométrie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR), la diffractométrie à rayons X (DRX) et la thermogravimétrie différentielle (ATD-ATG). L'étude du comportement à la lixiviation et de la spéciation des métaux au sein du RMPC a été effectuée par l'évaluation de son potentiel de neutralisation, des essais de lixiviation en colonne percolée et des essais de dissolution sélective.

Les tests de résistance mécanique en compression uniaxiale ont montré que les RMPC à base de liant composé de ciment Portland-laitier de haut-fourneau (20:80) ont une résistance mécanique plus importante que les RMPC à liant ciment Portland seul. La présence de métaux dans l'eau de mélange semble améliorer cette résistance. L'analyse de l'eau des pores révèle que peu de métaux restent en solution. Pour ce qui est de la minéralogie des pâtes, la synthèse des données récoltées à partir de chaque méthode analytique permet de suivre l'évolution des phases cimentaires hydratées. Ainsi, on observe que la quantité de portlandite augmente en fonction du temps de cure et diminue en fonction de la quantité de sulfates ajoutés via l'eau de mélange dans les RMPC à liant ciment Portland seul. Il a été possible d'observer le comportement de

toutes les phases cimentaires par rapport à la variation des paramètres de l'étude.

Les résultats des essais de lixiviation indiquent que les échantillons subissent une forte décalcification. Le cuivre n'est pas mobilisé. Le zinc est relargué et de façon plus importante dans les mélanges à base de ciment Portland-laitier. Il est accompagné par un départ de silice, de magnésium et de calcium. L'hypothèse d'une rétention par les silicates de calcium hydratés CSH ou les silicates de magnésium hydratés MSH (caractéristiques des liants à base de laitier) a été posée. Les résultats de la dissolution sélective tendent à confirmer cette hypothèse. De plus, on y observe une mobilisation de zinc à un pH de 6,5 en présence de calcium et de magnésium. Il serait possible de penser à un deuxième mode de rétention du zinc par des phases secondaires carbonatées.

## Abstract

The use of cemented paste backfill (CPB) technology for underground mine has become a common practice worldwide in the mining industry. This method is similar to a solidification/stabilization process using hydraulic binders. Indeed, paste backfill is produced by mixing mine tailings with a hydraulic binder and water to obtain a paste consistency, making the transport to the stopes easier. The binder gives mechanical resistance to the CPB after curing. The filled stopes participate to the ground support that allows maximizing orebody extraction. Moreover, the binder may induce physical retention of metals by entrapment in the hydrated phases.

Sulfide oxidation by oxygen and water produces acidity, sulfates and metals in solution. However, it was demonstrated that this reaction is limited in CPB. The cement phases contribute to acid neutralization (if generated) and to metal retention by different mechanisms. The stabilized materials have particular mechanical and hydraulic properties.

Several analytical methods used to characterize the cement phases in the CPB were studied. The most common analysis that are used in this study are spectroscopic and thermogravimetric methods. The most efficient method to reveal the speciation of metals in a cement matrix is the X-ray absorption spectrometry (EXAFS). However, it is a very expensive and inaccessible method.

To study the leaching behaviour of stabilized materials and the speciation of metals in cement phases, a summary of the existing methods was realized. The most common leaching method is the batch test. There are a lot of different types of leaching experiments and leaching set-up. Two others methods were found : the selective dissolution method and the method of retention isotherms.

A laboratory procedure was implemented consisting in the preparation of various paste backfill mixtures using sulphide-rich and sulphide-free materials, different types of binder, and mixing waters having various sulphates, copper and zinc concentrations. After curing, mechanical strength and porosity were measured and the pore water was extracted and analysed. The cement phases mineralogy characterization was made using different methods: Scanning Electron Microscope coupled to Energy Dispersive Spectrometry (SEM-EDS), Fourier Transform InfraRed spectrometry (FTIR), X-Ray Diffractometry (XRD) and Differential thermal analysis and ThermoGravimetric analysis (DTA-TGA). The study of the leaching behaviour and the metal speciation in CPB was made by measuring its neutralization potential, performing some column leaching tests and selective dissolution tests.

The compression tests showed that the Portland cement and blast furnace slag composite binder based CPB has a higher mechanical strength than Portland cement composite based CPB. If metals are added in the mixing water, the strength is improved. The pore water analysis reveals that few metals are remaining in solution. As for the CPB mineralogy, the synthesis of all the results obtained from the different analytical methods allows us to follow the cement phases evolution. Thus, we can observe that the quantity of portlandite increases with curing time but decreases with the increase of sulphates in the mixing water of the CPB made of cement Portland cement based CPB. It was possible to analyse the behaviour of each cement phases with regard to the variation of the different parameters of this study.

The leaching test results indicate that the CPB samples underwent a strong decalcification. Copper remains trapped in the solid. Zinc is released in higher quantity in Portland cement and blast furnace slag composite binder based mixes than in other mixes. This zinc mobilization is simultaneous to the

dissolution of a phase containing silica, magnesium and calcium. It is possible that zinc is retained in the CPB by calcium silicate hydrates (CSH) and magnesium silicate hydrates (MSH). The results of the selective dissolution test tend to confirm this hypothesis. Moreover, it can be observed another zinc mobilization at pH 6,5 with a simultaneous calcium and magnesium leaching. This can be due to a second retention mode for zinc that may involve carbonates.



## Table des matières

DÉDICACE .....	IV
REMERCIEMENTS .....	V
RÉSUMÉ .....	VI
ABSTRACT .....	IX
TABLE DES MATIÈRES .....	XII
LISTE DES TABLEAUX .....	XVI
LISTE DES FIGURES .....	XVIII
LISTE DES ABRÉVIATIONS.....	XXIV
LISTE DES ANNEXES (SUR CD-ROM) .....	XXV
CHAPITRE 1 INTRODUCTION.....	1
CHAPITRE 2 REVUE DE LITTÉRATURE.....	4
2.1 Généralités sur les procédés de stabilisation/solidification .....	4
2.2 Les liants hydrauliques dans les procédés de solidification/stabilisation (PSS) .....	6
2.2.1 Différents types de liants .....	6
2.2.2 Hydratation des ciments dans les conditions des mortiers/bétons .....	8
2.2.3 Hydratation des ciments dans des conditions de remblais miniers en pâte cimentés .....	10
2.3 Propriétés des phases cimentaires .....	15
2.3.1 Mécanismes de piégeage des métaux dans les matrices cimentaires .....	15
2.3.2 Propriétés physiques du matériau solidifié/stabilisé .....	18
2.4 Données de la littérature sur l'analyse des matrices cimentaires.....	28

2.4.1 Données sur l'analyse des hydrates de ciment par microscopie électronique à balayage couplée à l'analyse EDS (MEB-EDS) .....	28
2.4.2 Données sur les hydrates de ciment en spectrométrie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR).....	32
2.4.3 Données sur l'analyse des hydrates de ciment par diffraction des rayons X (DRX) .....	35
2.4.4 Données sur les hydrates de ciment par analyse thermique : analyse thermo-gravimétrique différentielle (DTG) et calorimétrie différentielle (DSC) .....	36
2.4.5 La résonance magnétique nucléaire (RMN) .....	37
2.4.6 La spectroscopie d'adsorption des rayons X (XANES et EXAFS) .....	39
2.4.7 Avantages et inconvénients des différentes méthodes analytiques pour la caractérisation des phases cimentaires.....	41
2.5 Étude du potentiel de fixation des métaux lourds dans les matrices cimentaires.....	42
2.5.1 La lixiviation.....	42
2.5.2 Dissolution sélective .....	51
2.5.3 Les isothermes de rétention des métaux (Moulin, 1999).....	54
2.5.4 Quelques avantages et inconvénients des méthodes d'études de la mobilisation des métaux dans les matrices cimentaires.....	57
2.6 Bilan de la revue de littérature et son impact dans la réalisation de cette recherche .....	58
CHAPITRE 3 MATÉRIEL ET MÉTHODES.....	60
3.1 Constituants du remblai .....	60
3.1.1 Les résidus miniers simulés .....	60
3.1.2 Les liants .....	65
3.1.3 Eau de mélange .....	66
3.2 Protocole expérimental .....	66

3.2.1 Nomenclature des mélanges.....	68
3.2.2 Fabrication des mélanges de remblai en pâte cimenté simulé.....	69
3.2.3 Test de compression uniaxiale et extraction de l'eau des pores .....	71
3.2.4 Méthodes analytiques mises en œuvre sur le « concentré » de phases cimentaires .....	72
3.3 Méthodes chimiques mises en œuvre pour la caractérisation du comportement géochimique du remblai en pâte .....	81
3.3.1 Mesure du pouvoir neutralisant (PN).....	82
3.3.2 Essais de lixiviation en colonne percolée .....	83
3.3.3 Dissolution sélective.....	84
3.3.4 Résumé des analyses réalisées sur les RMPC.....	87
CHAPITRE 4 RÉSULTATS .....	88
4.1 Caractérisation mécanique des remblais simulés.....	88
4.1.1 Effet du temps de cure .....	88
4.1.2 Effet du type de liant.....	91
4.1.3 Effet du dopage en sulfates et métaux .....	91
4.1.4 Effet du type de résidu .....	92
4.1.5 Bilan des propriétés mécaniques des RMPC .....	94
4.2 Caractérisation de l'eau de pores au cours du curage.....	95
4.2.1 Comportement des sulfates.....	95
4.2.2 Comportement des métaux : cuivre, zinc, plomb et fer .....	97
4.2.3 Évolution des autres éléments d'origine cimentaire : aluminium, calcium, silicium et magnésium .....	99
4.2.4 Bilan de la composition de l'eau de pores .....	104
4.3 Évolution de la minéralogie des RMPC.....	106
4.3.1 Rappel sur la nomenclature cimentaire .....	106
4.3.2 Résultats issus de l'analyse au MEB couplée à l'EDS (MEB-EDS).106	
4.3.3 Résultats issus de la spectrométrie FTIR.....	115

4.3.4 Résultats issus de l'analyse au DRX.....	123
4.3.5 Résultats issus de l'analyse thermogravimétrique.....	133
4.3.6 Apport des différentes méthodes analytiques pour atteindre les objectifs de notre étude .....	138
4.3.7 Bilan sur la minéralogie des RMPC simulés.....	141
4.4 Comportement en milieu aqueux : potentiel de neutralisation, mobilisation des métaux et dissolution du ciment .....	144
4.4.1 Mesure du pouvoir neutralisant (PN).....	144
4.4.2 Essais de lixiviation en colonne percolée .....	145
4.4.3 Dissolution sélective des phases cimentaires .....	164
4.4.4 Apport des méthodes de lixiviation et dissolution sélective pour atteindre les objectifs de cette étude .....	172
4.4.5 Bilan sur le comportement en milieu aqueux des RMPC simulés ...	174
CHAPITRE 5 DISCUSSION .....	176
5.1 Schématisation de la minéralogie des différents RMPC .....	176
5.2 Liens entre la minéralogie et la résistance mécanique .....	179
5.3 Autres remarques .....	179
CHAPITRE 6 CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES .....	183
RÉFÉRENCES .....	187
ANNEXES .....	199

## Liste des tableaux

Tableau 2.1 : Proportion et rôle des constituants du clinker (d'après Benzaazoua, 1996).....	7
Tableau 2.2 : Mécanismes d'hydratation des principaux constituants (Moudliou, 2000).....	8
Tableau 2.3 : Principales différences entre des mélanges de type mortiers/bétons et remblais en pâte cimentés (Benzaazoua et al., 2004a).....	11
Tableau 2.4 : Position des pics (en $\text{cm}^{-1}$ ) au FTIR correspondants aux phases cimentaires principales .....	33
Tableau 2.5 : Distances interréticulaires caractéristiques de minéraux du ciment .....	35
Tableau 2.6 : Synthèse des domaines de température pour les principales phases cimentaires déterminés par analyses thermiques .....	36
Tableau 2.7 : Avantages et inconvénients de divers méthodes analytiques pour l'étude des phases cimentaires .....	41
Tableau 2.8 : Synthèse de différents exemples de conditions de lixiviation en flacons agités normés.....	43
Tableau 2.9 : Caractéristiques et spéciation des principaux métaux lourds dans une matrice cimentaire synthétisées d'après Moulin (1999), Imyim (2000), Li et al. (2001) Halim et al.(2004) .....	49
Tableau 2.10 : Résultat de l'extraction séquentielle sur une boue d'usine de traitement des eaux solidifiées/stabilisées (Li et al 2001).....	52
Tableau 2.11 : Avantage et inconvénients des méthodes d'étude du relargage des métaux par les matrices cimentaires .....	57
Tableau 3.1 : Quantité de sulfates résiduelle extraite de la pyrite après chacun des trois lavages .....	64
Tableau 3.2 : Analyse élémentaire des liants CP10 et laitier (%poids) .....	65
Tableau 3.3 : Pourcentage volumique de liant et rapport e/c volumique pour les deux types de liant .....	70
Tableau 3.4 : Recettes exactes des 16 mélanges réalisés dans l'étude .....	70
Tableau 3.5 : Les différentes méthodes d'analyses et les signaux exploités .....	73
Tableau 3.6 : Paramètres de mesure pour les différentes méthodes analytiques utilisées.....	81
Tableau 3.7 : Résumé des formes d'échantillon et des différentes analyses correspondantes..	87
Tableau 4.1 : Analyses EDS pour les point #5 et #6 de la Figure 4.16 .....	113
Tableau 4.2 : Pouvoir neutralisant des échantillons QG0_90, QG10M_90, QSG0_90 et QSG10M_90.....	144

Tableau 4.3 : Analyse élémentaire X des points localisés sur la Figure 4.49 A (% atomique).. 163

Tableau 4.4 : Analyse chimique élémentaire des points particuliers des courbes de  
dissolution sélective ..... 169

## Liste des figures

Figure 2.1 : Schéma illustrant l'importance relative au cours du temps des réactions de dissolution et de précipitation du liant dans le durcissement du remblai en pâte (d'après Benzaazoua et al., 2004a) .....	12
Figure 2.2 : Effet de la concentration en sulfates sur la résistance en compression uniaxiale de remblais en pâte faits de ciment Portland et des résidus sulfurés après 28 jours de cure (Benzaazoua et al., 2004a) .....	14
Figure 2.3 : Variations de la résistance en compression de différents mélanges de RMPC montrant l'effet de l'attaque sulfatique (résultats complets de Benzaazoua et al., 2004a) .....	15
Figure 2.4 : Différents modes de rétention d'un élément métallique au sein d'un solide (Manceau et al., 2002) .....	17
Figure 2.5 : Images aux rayons X de la répartition du plomb (en haut) et du cadmium (en bas) dans les pâtes de ciment en section polie avec profil d'analyse correspondant (Halim et al., 2004) .....	18
Figure 2.6 : Résistance en compression uniaxiale des mélanges OPC-FA à différentes proportions, $e/c=0,3-0,4$ (Polletini et al. 2001) .....	20
Figure 2.7 : UCS des 5 ciments hydratés (OPC : ciment Portland ordinaire, RHPC : ciment Portland à prise rapide, SRPC : ciment Portland résistant aux sulfates, WOPC : ciment Portland blanc, CF : ciment aluminat de calcium) curés sous trois atmosphères différentes (Lange et al., 1997a) .....	21
Figure 2.8 : Effet de la proportion de différents liants sur la résistance en compression uniaxiale de remblais en pâte contenant des résidus sulfurés, en fonction du temps de curage (Benzaazoua et al., 2004a) .....	23
Figure 2.9 : Évolution de la résistance mécanique en fonction du temps de cure pour les remblais en pâte cimentés additionnés ou non de boues industriels (Benzaazoua et al., 2005) .....	24
Figure 2.10 : Consommation en oxygène de résidus miniers à différentes teneurs en sulfures (à gauche) et du remblai en pâte contenant ces résidus sulfurés (à droite) et du ciment T50, en fonction du temps de curage (Ouellet et al., 2003) .....	27
Figure 2.11 : Schéma synthétique des principales causes d'erreur d'analyse élémentaire à l'EDS (d'après Benzaazoua, 1996) .....	29

Figure 2.12 : Image MEB en électrons rétrodiffusés d'un échantillon de RMPC en cassure franche (Benzaazoua et al., 1999) .....	30
Figure 2.13 : Cristaux de gypse encapsulant les grains de résidu dans un remblai minier en pâte cimenté (Benzaazoua et al., 1999) .....	30
Figure 2.14 : Photo MEB en BSE illustrant l'aspect général du remblai en pâte cimenté dont le résidu minier est simulé par du quartz (Ouellet, 2006) .....	31
Figure 2.15 : Image minéralogique d'un RMPC : silice en bleu, CSH et portlandite en rose, sulfates en rouge, hydrogrenat en vert, CASH en noir (largeur de l'image = 245 $\mu$ m) (Ouellet, 2006) .....	32
Figure 2.16 : Comparaison des spectres FTIR d'un ciment Portland anhydre (à gauche) et hydraté à e/c = 0,4 (à droite) (Farcas et Touzé, 2001) .....	34
Figure 2.17 : Spectre $^{29}\text{Si}$ MAS NMR après 28 jours de cure de mélanges de laitier avec différents activateurs (Murgier et al., 2004).....	38
Figure 2.18 : Un des modes de rétention proposé du plomb au sein des chaînes de tétraèdres de silicium du C-S-H dans une pâte de $\text{C}_3\text{S}$ (Rose et al., 2000) .....	40
Figure 2.19 : Schéma montrant les principaux mécanismes de lixiviation à l'interface solide-liquide d'extraction.....	46
Figure 2.20 : Stabilité de quelques hydrates en fonction du pH (d'après Benzaazoua 1996) .....	53
Figure 2.21 : pH en fonction de la quantité d'acide ajouté à des échantillons de ciment Portland hydraté (Glass et Buenfeld 1999) .....	54
Figure 2.22 : Isothermes de rétention du plomb en présence des principales phases anhydres et hydratées (Moulin, 1999).....	56
Figure 2.23 : Isothermes de rétention du cuivre en présence des principales phases anhydres et hydratées (Moulin, 1999).....	56
Figure 3.1 : Courbes granulométriques du quartz pur utilisé pour les mélanges de RMPC et d'un résidu moyen (moy), moyenne de 11 mines .....	62
Figure 3.2 : Courbes granulométriques de la pyrite pure utilisée pour les mélanges de RMPC et d'un résidu moyen (moy), moyenne de 11 mines .....	63
Figure 3.3 : Protocole expérimental mis en œuvre .....	67
Figure 3.4 : Principe du MEB couplé à l'EDS.....	74
Figure 3.5 : Schéma du parcours d'une onde infrarouge à travers un échantillon en poudre pendant une analyse DRIFT (Mermillod-Blondin, 2003) .....	76
Figure 3.6 : Spectres résultants du test de reproductibilité pour l'analyse FTIR.....	76
Figure 3.7 : Schéma de principe de la DRX (Broll 1996) .....	78
Figure 3.8 : Spectre DRX de l'échantillon QG0_28 réalisé en triplicata .....	78



Figure 3.9 : Exemple de spectre ATD montrant les réactions exo- (+) et endothermiques (-) de déshydratation et recristallisation dans les argiles lors d'une augmentation de température .....	79
Figure 3.10 : Courbes de la perte de masse de l'échantillon PG3_90 en duplicata en fonction de la température .....	80
Figure 3.11 : Photo du dispositif de lixiviation en mini-colonne .....	83
Figure 3.12 : Illustration de la courbe de titrage d'un ciment Portland (d'après Glass et Buenfeld, 1999) .....	85
Figure 3.13 : Transformation de la courbe de titrage de la Figure 3.12 (d'après Glass et Buenfeld, 1999) .....	86
Figure 3.14 : Lissage de la courbe de la Figure 3.13 (Glass et Buenfeld, 1999) .....	86
Figure 4.1 : Résistance en compression pour les pâtes à base de quartz et CP10 (A), quartz et CP10-laitier (B) .....	89
Figure 4.2 : Résistance en compression pour les pâtes à base de pyrite et CP10 (A) et, pyrite et CP10-laitier (B) .....	90
Figure 4.3 : Comparaison des UCS des pâtes à base de quartz et des UCS des pâtes à base de pyrite en fonction du temps de cure .....	93
Figure 4.4 : Concentrations en sulfates dans l'eau des pores des pâtes à base de quartz pour les deux liants CP10 (QG) et CP10-laitier (QSG) et pour les différentes concentration en sulfates ajoutés (0, 3, 10 g/l et 10 g/l + Cu, Zn) en fonction du temps de cure .....	96
Figure 4.5 : Concentrations en sulfates dans l'eau des pores des pâtes à base de pyrite pour les deux liants CP10 (PG) et CP10-laitier (PSG) et pour les différentes concentration en sulfates ajoutés (0, 3, 10 g/l et 10 M : 10 g/l + Cu, Zn) en fonction du temps de cure .....	97
Figure 4.6 : Évolution de la concentration en cuivre dans l'eau des pores des remblais frais simulés à base de quartz en fonction du temps de cure .....	98
Figure 4.7 : Évolution de la concentration en zinc dans l'eau des pores des remblais frais simulés à base de quartz en fonction du temps de cure .....	98
Figure 4.8 : Évolution de la concentration en calcium dans l'eau des pores des remblais frais simulés à base de quartz en fonction du temps de cure .....	100
Figure 4.9 : Évolution de la concentration en calcium dans l'eau des pores des remblais frais simulés à base de pyrite en fonction du temps de cure .....	101
Figure 4.10 : Image MEB en mode électrons rétrodiffusés montrant un grain de portlandite bien cristallisé de l'échantillon QG0_90 (x2500) .....	108

Figure 4.11 : Image MEB en mode électrons rétrodiffusés montrant un ensemble de phases cimentaires de l'échantillon QG0_90 avec localisation des points d'analyse EDS (x1800).....	108
Figure 4.12 : Image MEB en mode électrons secondaires montrant un ensemble de phases cimentaires de l'échantillon QG0_90 avec localisation des points d'analyse EDS (x1500).....	109
Figure 4.13 : Image MEB en mode électrons rétrodiffusés montrant des dépôts de phases cimentaires sur grain de quartz dans l'échantillon QG10M_90 avec localisation des points d'analyse EDS (x2500).....	109
Figure 4.14 : Image MEB en mode électrons rétrodiffusés montrant un ensemble de phases cimentaires en agrégats dans l'échantillon QG10M_90 avec localisation des points d'analyse EDS (x4000).....	110
Figure 4.15 : Image MEB en mode électrons rétrodiffusés montrant des grains d'ettringite cristallisée sous forme de baguettes foisonnantes dans l'échantillon QG10M_90 (x7000).....	110
Figure 4.16 : Image MEB en mode électrons secondaires montrant un ensemble de phases cimentaires de l'échantillon QSG0_90 et avec localisation des points d'analyse EDS (x 1200).....	112
Figure 4.17 : Image MEB en mode électrons secondaires permettant la comparaison de différents grains de phases cimentaires de l'échantillon QSG0_90 avec localisation des points d'analyse EDS (x2000).....	112
Figure 4.18 : Image MEB en mode électrons secondaires montrant un ensemble de phases cimentaires de l'échantillon QSG10M_90 avec localisation des points d'analyse EDS (x900).....	114
Figure 4.19 : Image MEB en mode électrons secondaires montrant un amas d'ettringite dans l'échantillon QSG10M_90 avec localisation des points d'analyse EDS (x3000).....	114
Figure 4.20 : Détail de la zone 800-1200 cm <sup>-1</sup> des spectres FTIR pour le mélange témoin QG0 aux trois temps de cure (E : ettringite, G : gypse).....	116
Figure 4.21 : Détail de la zone 800-1200 cm <sup>-1</sup> des spectres FTIR pour les échantillons QG_7 (G : gypse, E : ettringite).....	117
Figure 4.22 : Détails de la zone 1200-1400 cm <sup>-1</sup> des spectres FTIR de l'échantillon PSG0 à différents temps de cure (P : portlandite, C : calcite).....	119
Figure 4.23 : Détail de la zone 3200-3800 cm <sup>-1</sup> des spectres FTIR de l'échantillon QG0 (E : ettringite, G : gypse, P : portlandite).....	120

Figure 4.24 : Détail de la zone 3200-3800 $\text{cm}^{-1}$ des spectres FTIR de l'échantillon PG3 (E : ettringite, G : gypse) .....	121
Figure 4.25 : Détails de la zone 3200-3800 $\text{cm}^{-1}$ des spectres FTIR des échantillons QSG_7. ....	122
Figure 4.26 : Exemple de spectre DRX, échantillon QG0_90 (E : ettringite, G : gypse, P : portlandite, Q : quartz, C : calcite, B : bernalite) .....	124
Figure 4.27 : Évolution de l'intensité des pics de l'ettringite (E), du gypse (G) et de la portlandite (P) dans l'échantillon QG10M en fonction du temps de cure.....	124
Figure 4.28 : Évolution de la quantité de portlandite, de gypse et d'ettringite en fonction du temps de cure pour les échantillons QG en fonction du temps de cure (à gauche) et en fonction de la chimie de l'eau de mélange (à droite) .....	125
Figure 4.29 : Illustration de l'augmentation de la quantité d'ettringite (E) lorsque la teneur en sulfates ajoutés de l'eau de mélange augmente (échantillons QSG_90) .....	127
Figure 4.30 : Évolution de la quantité de portlandite, de gypse et d'ettringite en fonction du temps de cure pour les échantillons QSG en fonction du temps de cure (à gauche) et en fonction de la chimie de l'eau de mélange (à droite) .....	128
Figure 4.31 : Évolution de l'intensité des pics de l'ettringite (E), du gypse (G) et de la portlandite (P) dans les échantillons PG à 90 jours de cure en fonction de la chimie de l'eau de mélange.....	129
Figure 4.32 : Évolution de la quantité de portlandite, de gypse et d'ettringite en fonction du temps de cure pour les échantillons PG en fonction du temps de cure (à gauche) et en fonction de la chimie de l'eau de mélange (à droite) .....	130
Figure 4.33 : Évolution de l'intensité des pics de l'ettringite (E), du gypse (G), de la portlandite (P) et du quartz (Q) dans l'échantillon PSG10M en fonction du temps de cure . ....	131
Figure 4.34 : Évolution de la quantité de portlandite, de gypse et d'ettringite en fonction du temps de cure pour les échantillons PSG en fonction du temps de cure (à gauche) et en fonction de la chimie de l'eau de mélange (à droite) .....	132
Figure 4.35 : Évolution de la perte de masse des échantillons à base de quartz (en haut) ou de pyrite (en bas) entre 30 et 500°C en fonction du temps de cure .....	135
Figure 4.36 : Détails des spectres DTG de l'échantillon QG0 aux différents temps de cure (E : ettringite, P : portlandite).....	136
Figure 4.37 : Détails des spectres DTG des échantillons QG à 90 jours de cure pour les différentes chimie de l'eau de mélange (E : ettringite, P : portlandite, G : gypse).....	137
Figure 4.38 : Détails des spectres DTG des échantillons PG à 90 jours de cure pour les différentes chimie de l'eau de mélange (E : ettringite, P : portlandite, G : gypse).....	138
Figure 4.39 : Évolution du pH des lixiviats des échantillons à base de quartz .....	146

Figure 4.40 : Évolution du pH des lixiviats pour les échantillons à base de pyrite .....	146
Figure 4.41 : Courbes d'épuisement de sulfates dans les RMPC à base de quartz (à gauche) et à base de pyrite (à droite) .....	149
Figure 4.42 : Courbes d'épuisement du zinc pour les RMPC à base de quartz (à gauche) et pour ceux à base de pyrite (à droite) sans tenir compte de la présence de zinc initialement dans la pyrite.....	151
Figure 4.43 : Courbes d'épuisement du zinc dans les échantillons à base de pyrite en tenant compte de la présence de zinc dans la pyrite .....	152
Figure 4.44 : Courbe de corrélation entre la concentration en calcium des lixiviats et la conductivité électrique.....	153
Figure 4.45 : Courbes d'épuisement du calcium, de l'aluminium, de la silice et du magnésium pour les RMPC lixiviés .....	154
Figure 4.46 : Évolution de la déplétion des échantillons lixiviés pour quelques éléments chimiques (les cercles indiquent les principales zones d'intérêt).....	157
Figure 4.47 : Courbes de neutralisation pour les mélanges à base de pyrite.....	158
Figure 4.48 : Images MEB en mode électrons secondaires montrant des phases cimentaires de l'échantillon QG0_90 après lixiviation .....	160
Figure 4.49 : Images MEB en mode électrons secondaires montrant des phases cimentaires de l'échantillon QG10M_90 après lixiviation .....	161
Figure 4.50 : Évolution de la quantité d'acide ajoutée par unité de pH en fonction du pH de l'échantillon QG10M_90 en triplicata .....	165
Figure 4.51 : Résultats de dissolution sélective pour les échantillons QG (en haut) et QSG (en bas) (les point symbolisent les prélèvements de solutions destinées à l'analyse élémentaire) .....	168
Figure 4.52 : Résultats de dissolution sélective pour les échantillons PG (en haut) et PSG (en bas) (les point symbolisent les prélèvements de solutions destinées à l'analyse élémentaire).....	171
Figure 5.1 : Schéma de l'évolution de la minéralogie et UCS des remblais simulés à base de quartz en fonction du type de liant, de la chimie de l'eau de mélange et du temps de cure (la valeurs de l'UCS en kPa est inscrite en bas à droite de chaque représentation de mélange) .....	177
Figure 5.2 : Schéma de l'évolution de la minéralogie et UCS des remblais simulés à base de pyrite en fonction du type de liant, de la chimie de l'eau de mélange et du temps de cure (la valeurs de l'UCS en kPa est inscrite en bas à droite de chaque représentation de mélange) .....	178

## Liste des abréviations

ATD-ATG : Analyse Thermique Différentielle et Analyse Thermo-Gravimétrique

BSE : Backscattered electrons (electrons rétrodiffusés)

CP10 : Ciment Portland type 10 ou « general use »

CP50 : Ciment Portland type 50 ou « sulfate resistant »

DRX : Diffraction des Rayons X

e/c : Rapport eau (e) sur ciment (c)

EDS : Spectromètre à Dispersion d'Énergie

FTIR : Spectrométrie InfraRouge à Transformée de Fourier

ICP-AES : Spectrométrie d'Émission Atomique à Plasma à Couplage Inductif

MEB : Microscope Électronique à Balayage

MIP : Porosimètre à intrusion de mercure

RMPC : Remblai minier en pâte cimenté

SE : Secondary electrons (électrons secondaires)

Slag : Blast furnace slag (laitier de haut fourneau)

UCS : Unconfined Compressive Strength

## Liste des annexes (sur CD-Rom)

- Annexe 1 : Analyses élémentaires du quartz pur, de la pyrite pure et des liants
- Annexe 2 : Spectre DRX des liants en pâte pure hydratée
- Annexe 3 : Distribution de la taille des pores pour les RMPC au porosimètre au mercure
- Annexe 4 : Analyses élémentaires de l'eau des pores des RMPC après curage
- Annexe 5 : Analyses au MEB-EDS du « concentré » de phases cimentaires des échantillons QG0\_90, QG10M\_90, QSG0\_90 et QSG10M\_90
- Annexe 6 : Analyses au FTIR du « concentré » de phases cimentaires
- Annexe 7 : Analyses au DRX du « concentré » de phases cimentaires
- Annexe 8 : Analyses à l'ATG-ATG du « concentré » de phases cimentaires
- Annexe 9 : Évolution du potentiel d'oxydoréduction et de la conductivité électrique des lixiviats
- Annexe 10 : Analyses élémentaires des lixiviats
- Annexe 11 : Analyses au MEB-EDS du « concentré » de phases cimentaires des échantillons QG0\_90 et QG10M\_90 après lixiviation

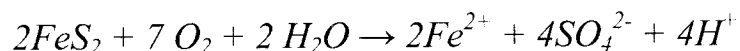
# Chapitre 1

## Introduction

La méthode de remblayage par remblais miniers en pâte cimenté (RMPC) est une méthode innovatrice qui permet de retourner une quantité considérable de résidus miniers dans les cavités souterraines. Le chantier remblayé de cette façon participe au support de terrain et ainsi, permet d'augmenter le rendement d'extraction du minerai et de garder des conditions de travail sûres pour les travailleurs miniers. La résistance mécanique, principale qualité recherchée, est fonction de la cohésion au sein du matériau qui, elle, dépend du liant. En effet, le liant le plus souvent mis en œuvre est le ciment Portland qui en s'hydratant forme des phases assurant la cohésion. Les objectifs de cette étude sont de caractériser le phénomène d'hydratation, la minéralogie et le comportement à la lixiviation de ces phases cimentaires hydratées au sein de différentes recettes de RMPC simulés en laboratoire. La caractérisation minéralogique se fera à l'aide de méthodes spectroscopiques et thermogravimétriques sur un concentré de phases cimentaires qui ont été séparés du résidu minier des RMPC après le curage. Pour ce qui est du comportement à la lixiviation, des essais de lixiviation en colonnes et de dissolution sélective permettront de mettre à l'épreuve l'effet tampon des matrices cimentaires des RMPC et leur capacité à retenir des métaux.

Le RMPC mis en place dans les galeries souterraines présente aussi un intérêt environnemental. En plus de diminuer la quantité de résidus à entreposer en surface, cette technique permet l'isolation des résidus par rapport aux agents extérieurs grâce à l'addition de liant. En effet, les sulfures contenus dans les

résidus miniers peuvent s'oxyder au contact de l'oxygène de l'air et/ou de l'eau selon la réaction suivante (cas de la pyrite, Kleinmann et al, 1981) :



Il y a production d'acidité, qui en l'absence d'un potentiel neutralisant est à l'origine d'une solution acide (pH 1 à 2) chargée en sulfates et en métaux. Ce phénomène est appelé *drainage minier acide*. Dans le RMPC, l'ajout de liant, par plusieurs effets combinés, améliore la qualité de cette eau et évite la contamination des eaux souterraines (Levens et al. 1996). Ainsi le second axe d'étude de ce projet est l'étude du comportement à la lixiviation et de la mobilisation/fixation des métaux au sein du RMPC.

Le chapitre 2 de ce mémoire présente un aperçu de la technique de solidification/stabilisation par liant hydraulique à laquelle s'apparente la méthode du RMPC. Il synthétise aussi les données de la littérature sur l'analyse des phases cimentaires en microscopie électronique à balayage couplée à la spectrométrie à dispersion d'énergie, à la diffractométrie des rayons X, à la spectrométrie infrarouge à transformée de Fourier et en thermogravimétrie. Finalement, les principales méthodes de lixiviation et d'études de spéciation des métaux dans les matrices cimentaires sont exposées.

Le chapitre 3 explique le mode opératoire suivi pour produire différentes recettes de RMPC simulés, puis pour séparer les phases hydratées du résidu minier, qui dans cette étude, est représenté par des matériaux monominéraux à granulométrie calibrée. Les techniques de caractérisation physique du matériau sont exposées. Cette partie présente aussi le fonctionnement des instruments d'analyse et les procédures de mesure du potentiel de



neutralisation, des tests de lixiviation et de dissolution sélective réalisés sur le RMPC.

Le chapitre 4 présente les résultats de cette étude. D'abord, on exposera les résultats de la caractérisation physique ainsi que ceux de la géochimie de l'eau des pores des RMPC. Ensuite, on synthétisera les résultats de l'étude minéralogique des phases cimentaires hydratées. Finalement, les résultats de la lixiviation et dissolution sélective seront rapportés.

Dans le chapitre 5, on tâchera de discuter les principaux résultats obtenus dans cette étude ainsi que les méthodes utilisées par rapport aux objectifs qui ont été fixés.

Pour conclure, le chapitre 6 fera la synthèse des principaux résultats. Des perspectives d'étude et des recommandations seront émises.

Les RMPC ont été très étudiés pour leurs propriétés hydraulique et mécanique mais peu de gens se sont intéressés à leur minéralogie. Cette étude vise principalement à caractériser la minéralogie des phases cimentaires dans des conditions de RMPC et leur comportement lors d'une altération chimique.

## **Chapitre 2**

### **Revue de littérature**

Ce chapitre de revue de littérature fournit des bases plus ou moins générales pour l'interprétation des résultats de cette étude. Après une courte présentation du procédé de solidification/stabilisation auquel s'apparente la technique du RMPC, les principaux liants utilisés et leur mécanisme d'hydratation sont présentés. La présence de liant dans le matériau cimenté lui confère des propriétés telles la rétention des métaux, qui seront aussi exposés dans cette partie. Dans cette étude, différentes méthodes de caractérisation seront employées. Ce chapitre fait la synthèse des méthodes existantes et fournit les références pour l'interprétation des résultats d'analyse. Enfin, il expose les différentes méthodes de lixiviation des matrices cimentaires existantes. Cette revue de littérature permettra le choix des méthodes de caractérisation et de lixiviation adéquates pour la réalisation des objectifs de cette étude.

#### **2.1 Généralités sur les procédés de stabilisation/solidification**

Le procédé de stabilisation/solidification est une technique qui permet d'immobiliser les métaux lourds contenus dans les déchets industriels. La solidification est définie comme un procédé qui transforme les déchets en un monolithe solide, durable et structurellement homogène qui est compatible avec, soit un entreposage, soit son utilisation comme remblai. La stabilisation est un procédé chimique qui minimise le potentiel dangereux et la lixivabilité des déchets en convertissant les contaminants en des formes moins solubles, mobiles ou toxiques (Conner et Hoeffner, 1998). Le couplage de ces deux méthodes permet l'inertage physique et chimique des déchets à court et

moyen termes. Divers déchets industriels tels les cendres d'incinération des ordures ménagères peuvent être traités par ces méthodes.

Pour ce qui est de la solidification, les deux méthodes principalement utilisées sont la vitrification et l'ajout de liants. La première méthode consiste en l'encapsulation des déchets sous forme de verre. Le procédé nécessite une très haute température, donc engendre des coûts importants. C'est pourquoi la méthode est utilisée dans des cas précis, lorsqu'il est question de déchets hautement toxiques sur une zone et un volume restreints (p. ex. les déchets radioactifs). Une méthode économiquement plus abordable est celle de l'ajout de liants hydrauliques ou bitumineux. Dans ce dernier cas, le déchet est mélangé avec un composé bitumineux dérivé du raffinage du pétrole. Ces liants sont principalement composés de molécules organiques lourdes telles que des huiles et des résines, ce qui leur confère des propriétés de forte adhérence et d'imperméabilité à l'eau (Gervais, 1999). Ces liants permettent l'isolation des déchets par rapport aux agressions extérieures telle que la lixiviation par l'écoulement d'eau. Le bitume est un composé d'une grande inertie chimique, ce qui implique une stabilisation chimique efficace. Cependant, il est sensible à la présence d'oxygène, à la lumière, à l'acidité et aux bactéries qui lui font perdre ses propriétés lors de son vieillissement. Dans le cas des liants hydrauliques, le déchet est mélangé avec soit un ciment Portland, soit des liants pouzzolaniques tels que les laitiers de haut fourneau, les cendres volantes, la fumée de silice et la chaux. Les liants contribuent aussi bien à la solidification qu'à la stabilisation car les polluants s'y trouvent généralement immobilisés. D'autres types d'additifs ont été expérimentés. Al-Ansary et Al-Tabbaa (2004) décrivent l'utilisation de zéolite et de compost mélangés à du ciment Portland. La zéolite présente, dans certaines conditions, des propriétés améliorant la stabilisation des éléments polluants.

Actuellement, la méthode la plus courante est la solidification/stabilisation par liants hydrauliques. Cette méthode particulière va être décrite en détails en vue de son application sur les résidus miniers.

## **2.2 Les liants hydrauliques dans les procédés de solidification/stabilisation (PSS)**

Les liants hydrauliques sont des poudres de sels minéraux anhydres et instables. En présence d'eau, ils s'hydratent, forment une pâte qui fait prise et durcit progressivement (cure).

### **2.2.1 Différents types de liants**

Le liant le plus fréquemment utilisé dans les PSS est le ciment Portland ordinaire. Cependant, du fait de l'engouement général pour le recyclage de déchets industriels, des sous-produits industriels tels que les laitiers de haut fourneau, les cendres volantes, sous-produit de l'industrie du charbon, et la fumée de silice, sous-produit de la fabrication du silicium, très prisé comme additif dans les bétons hautes performances, sont aussi souvent employés. D'autres sous-produits sont l'objet d'investigations en vue de leur utilisation future dans les PSS ou les RMPC (Al-Ansary et Al-Tabbaa, 2004)

Le ciment Portland ordinaire ou type 10 est constitué principalement de clinker (97 %), produit résultant de la cuisson jusqu'à fusion partielle puis du broyage d'un mélange de roches calcaires et argileuses.

Les principaux constituants du clinker sont présentés dans le Tableau 2.1. La composition chimique typique du ciment portland est 67 % CaO, 22 % SiO<sub>2</sub>, 5 % Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 3 % d'autres composants et 2-3% de gypse additionné comme

régulateur de prise (Taylor, 1990). La variation des proportions des différents composés permet de fabriquer d'autres variantes de ciment Portland : type 50 (V), type 20 (II), type 30 (III), etc.

Tableau 2.1 : Proportion et rôle des constituants du clinker (d'après Benzaazoua, 1996)

Constituant du clinker et notation	Alite $C_3S$	Bélite $C_2S$	Célite I $C_3A$	Célite $C_4AF$
Formule chimique	$3CaO.SiO_2$	$2CaO.SiO_2$	$3CaO.Al_2O_3$	$4CaO.Al_2O_3.Fe_2O_3$
Proportion dans le clinker	50-70 %	15-30 %	5-10 %	5-15 %
Rôle dans l'hydratation, la prise et le durcissement du ciment.	Prise initiale et contribution à la résistance initiale	Résistance au-delà d'une semaine	Dégagement de chaleur lors de l'hydratation, prise rapide en l'absence de gypse	Diminution de la température de clinkerisation, hydratation rapide, mais faible contribution à la résistance

Le laitier de haut fourneau (« blast furnace slag ») est un sous-produit de l'élaboration de la fonte. Il s'agit de résidus siliceux et alumineux principalement issus de la fusion du minerai de fer dans un haut fourneau. Le laitier présente la valeur économique la plus élevée, lorsqu'il est obtenu par refroidissement rapide par jets d'eau à haute pression. Le laitier granulé ainsi formé présente des propriétés hydrauliques et pouzzolaniques intéressantes. Sa composition chimique moyenne est de : 30 à 50 % de  $CaO$ , 28 à 40 % de  $SiO_2$ , 8 à 24 % de  $Al_2O_3$  et 1 à 18 % de  $MgO$ . Il est composé principalement de verre (deux tiers de la masse) avec des inclusions cristallisées de  $C_2S$  ( $\beta$ - $Ca_2SiO_4$ ) et de melilite, de formule générale  $(Na,Ca)_2(Mg,Al)(Si,Al)_2O_7$ . Dans les laitiers basiques, il s'agit plutôt d'une solution solide de géhlénite ( $Ca_2AlSiO_7$ ) - akermanite ( $Ca_2MgSi_2O_7$ ), tandis que la melilite domine dans les laitiers acides (Benard, 2003).

### 2.2.2 Hydratation des ciments dans les conditions des mortiers/bétons

Lors de l'hydratation du ciment Portland, les constituants du clinker présentent des liaisons anhydres qui, au contact de l'eau, sont le siège de nombreuses réactions d'adsorption, d'hydrolyse, de dissolution ou de cristallisation.

Il résulte de l'hydratation un passage en solution des ions  $\text{Ca}^{2+}$ , silicates  $\text{SiO}_4\text{H}_2^{2-}$ ,  $\text{SiO}_4\text{H}_3^-$ ,  $\text{SiO}_7\text{H}_4^{2-}$ , aluminates  $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ ,  $\text{AlO}_2^-$ , sulfates  $\text{SO}_4^{2-}$ , alcalins  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ , et des hydroxydes  $\text{OH}^-$  (augmentation du pH). Les différentes réactions d'hydratation sont résumées dans le Tableau 2.2.

Tableau 2.2 : Mécanismes d'hydratation des principaux constituants (Moudliou, 2000)

$\text{C}_3\text{A}$	$\longrightarrow$	$\text{C}_2\text{AH}_8 + \text{C}_4\text{AH}_{13} + \text{C}_3\text{AH}_6$	(1)
$\text{C}_4\text{AF}$	$\longrightarrow$	$\text{C}_2(\text{A},\text{F})\text{H}_8 + \text{C}_4(\text{A},\text{F})\text{H}_{13} + \text{C}_3(\text{A},\text{F})\text{H}_6$	(2)
$\text{C}_3\text{A} + \text{gypse}$	$\longrightarrow$	<b><math>\text{C}_3\text{A} \cdot 3\text{CaSO}_4 \cdot 32\text{H}_2\text{O}</math></b> (ettringite) + $\text{C}_3\text{A} \cdot \text{CaSO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ + $\text{C}_4\text{AH}_{13}$	(3)
$\text{C}_4\text{AF} + \text{gypse}$	$\longrightarrow$	$\text{C}_3(\text{A},\text{F}) \cdot 3\text{CaSO}_4 \cdot 32\text{H}_2\text{O}$ + $\text{C}_3(\text{A},\text{F}) \cdot \text{CaSO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ + $\text{C}_4(\text{A},\text{F})\text{H}_{13}$	(4)
$2 \text{C}_3\text{A} + \text{C}_3\text{A} \cdot 3\text{CaSO}_4 \cdot 32\text{H}_2\text{O}$	$\longrightarrow$	$\text{C}_3\text{A} \cdot \text{CaSO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ (monosulfate)	(5)
$\text{C}_2\text{S} + \text{C}_3\text{S}$	$\longrightarrow$	<b><math>\text{C-S-H}</math></b> + $\text{Ca}(\text{OH})_2$ (portlandite)	(6)

En présence d'eau, l'aluminate tricalcique  $\text{C}_3\text{A}$  réagit en premier selon une réaction autocatalytique très rapide, qui conduit à la formation de trois aluminates (*réaction 1*). On observe alors un raidissement rapide de la pâte, nommé «prise éclair». La pâte n'est plus malléable, mais ne présente cependant aucune propriété de résistance mécanique. Pour éviter ce phénomène, la cinétique d'hydratation est régulée par un apport de gypse. Il se produit alors une réaction lente en trois étapes. Dans une phase initiale, le  $\text{C}_3\text{A}$

et le gypse sont dissous, et les ions formés se combinent en produisant du trisulfoaluminate de calcium hydraté, plus connu sous le nom d'ettringite (*réaction 3*). Ce minéral précipite à la surface des grains de  $C_3A$  et empêche ces derniers de s'hydrater trop rapidement. Suit alors une phase dormante où l'ettringite continue à se former. Après 10 à 24 heures, le gypse est totalement consommé. Le  $C_3A$  en excès réagit alors avec l'ettringite, pour former du monosulfoaluminate de calcium hydraté (*réaction 5*). Le mécanisme de réaction de  $C_4AF$  est analogue à celui de  $C_3A$  (*réactions 2 et 4*).

Les mécanismes mis en jeu lors de l'hydratation de  $C_3S$  et de  $C_2S$  sont similaires. On ne décrira donc que l'évolution de la phase majeure,  $C_3S$ . Son hydratation est une réaction lente. Elle se fait selon trois principales étapes, qui s'amorcent successivement. Tout d'abord, dès le mouillage du ciment, la surface des grains de silicates calciques se dissout : les ions libérés sont  $H_2(SiO_4)^{2-}$ ,  $Ca^{2+}$  et  $OH^-$ . Le milieu devient fortement basique. Quelques minutes après l'hydratation, lorsque les concentrations ioniques en calcium, hydroxyles et silicium sont assez importantes, on assiste à la nucléation, puis à la croissance, du gel de silicate de calcium hydraté, noté C-S-H. Le durcissement et la résistance du ciment hydraté lui sont principalement attribuables. Enfin, après quelques heures de réaction, la concentration en calcium augmentant, il se combine avec les  $OH^-$  et forme de la portlandite ( $Ca(OH_2)$ ).

Dans la matrice durcie, l'eau est présente sous trois formes distinctes : l'eau chimiquement liée (eau hydroxylique et eau moléculaire des hydrates), l'eau adsorbée sur l'extérieur des feuillettes de CSH et l'eau capillaire appelée aussi eau de porosité, qui occupe le volume poreux au-delà de la couche adsorbée.

Peu de données sont disponibles sur l'hydratation du laitier. Les quelques études menées à ce sujet indiquent que les produits d'hydratation du laitier

sont essentiellement similaires à ceux issus de l'hydratation du ciment Portland (Richardson, 2004 ; Ouellet, 2006). La seule différence résiderait dans le fait que la quantité de portlandite formée est moindre. La réaction d'hydratation se fait beaucoup plus lentement que dans le cas d'un ciment Portland. Les laitiers présentent des caractéristiques de liant pouzzolanique. L'effet pouzzolanique est une réaction chimique qui combine la silice avec une partie de l'hydroxyde de calcium ( $\text{Ca}[\text{OH}]_2$ ) formé lors de l'hydratation du ciment. Il en résulte une réduction générale de la teneur en hydroxyde de calcium dans le mélange. Il y a production supplémentaire de CSH et de monosulfo-aluminate de calcium (phases Afm). De plus, on peut observer la formation de MSH, silicate de magnésium hydraté, phase analogue aux CSH (Brew et Glasser, 2005a).

Les laitiers sont des matériaux hydrauliques latents, c'est-à-dire que leurs propriétés hydrauliques ne seront effectives qu'une fois activées par des alcalins et alcalino-terreux. Dans le système ciment + laitiers, les laitiers s'hydratent en même temps que le ciment Portland. Les alcalins et la chaux libérés lors de l'hydratation du ciment Portland servent d'activateurs à l'hydratation des laitiers.

Toutes les caractéristiques énoncées ici sont propres aux matériaux proches des bétons et mortiers. Les remblais miniers cimentés possèdent des caractéristiques différentes à mettre en évidence.

### 2.2.3 Hydratation des ciments dans des conditions de remblais miniers en pâte cimentés

Le remblai minier en pâte cimenté est un mélange d'eau, de ciment et de résidus miniers issus des concentrateurs de minerais, dans des proportions différant de celles des mortiers et bétons. Les phénomènes de cimentation qui



opèrent dans les RMPC et ceux dans les mortiers et bétons sont sensiblement différents (d'après Benzaazoua et al., 2004a). Leurs caractéristiques sont comparées dans le

Tableau 2.3.

*Tableau 2.3 : Principales différences entre des mélanges de type mortiers/bétons et remblais en pâte cimentés (Benzaazoua et al., 2004a)*

<b>Paramètres</b>	<b>Mortier/béton</b>	<b>Remblai en pâte</b>
% liant	> 12 %	< 7 %
e/c (ratio massique)	< 0.5	> 5
Taille des agrégats	mm-cm	µm-mm
État de saturation	Non saturé	Saturé (>95 %)
Hydratation du solide	Majoritaire	Importante
Précipitation pendant la prise	Négligeable	Importante
Résistance	> 5 MPa	< 2 MPa
Sulfures	Présents accidentellement	Présents fréquemment
Attaque sulfatique interne	Rare	Fréquente

Les remblais en pâte cimentés ont un contenu en liant plus faible pour un volume d'eau beaucoup plus important que ceux des mortiers et bétons ; cette eau servant plutôt pour le transport du RMPC sous terre. Il est donc probable que le mécanisme de cimentation ne produise pas exactement les mêmes phases cimentaires et dans des proportions différentes pour le remblai en pâte par rapport aux mortiers et bétons. Ainsi, dans le cas du remblai en pâte, la précipitation de phases semble contribuer de façon importante à la cimentation (Benzaazoua et al., 2004a ; Ouellet, 2006).

En effet, le processus de prise du remblai en pâte cimenté n'est pas simplement attribuable à l'hydratation du ciment mais aussi à la précipitation de phases hydratées à partir de la solution présente dans les pores. Le schéma de la Figure 2.1 illustre les importances relatives des différentes réactions au

cours du temps. Il est possible de distinguer deux phases (Benzaazoua et al., 2004a) :

*Phase précoce* : Les réactions de dissolution dominant, mais l'hydratation commence tout de même. À cette étape, le ciment se dissout en quantité plus importante que dans le cas des mortiers et bétons. La solution abondante dans les pores se sature au fur et à mesure en calcium, silice, aluminium, etc.

*Phase avancée* : Lorsque l'eau des pores atteint la sursaturation, on observe des réactions de précipitations, qui se produisent en parallèle avec l'hydratation directe du liant.

Les phases cimentaires précipitées remplissent progressivement la porosité du remblai. Elles participent ainsi à la cohésion de celui-ci. La perte d'eau progressive du mélange, due au drainage, à l'évaporation ainsi qu'à l'hydratation directe du clinker, maintient la sursaturation de l'eau en ions ; le phénomène de précipitation se prolongerait au cours du curage.

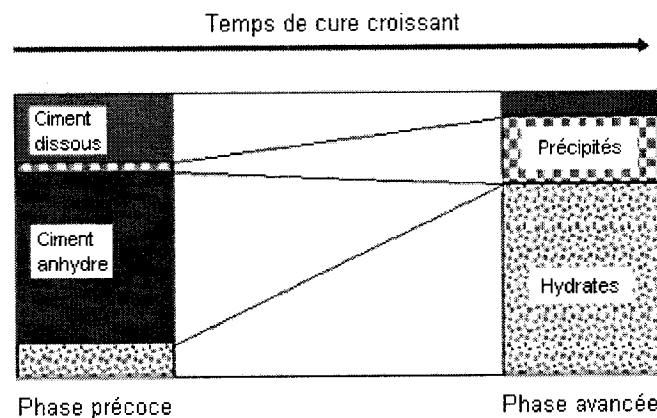


Figure 2.1 : Schéma illustrant l'importance relative au cours du temps des réactions de dissolution et de précipitation du liant dans le durcissement du remblai en pâte (d'après Benzaazoua et al., 2004a)

L'eau des résidus avant le mélange avec le liant est souvent déjà chargée en différents éléments notamment en calcium et en sulfates provenant du procédé de traitement du minerai. Lors du traitement du minerai pour abaisser le pH de la pulpe, on ajoute souvent de la chaux, ce qui met une grande quantité d'ions  $\text{Ca}^{2+}$  en solution. Les sulfates ont pour origine soit l'oxydation des sulfures soit la destruction des cyanures par la méthode  $\text{SO}_2$ -air. Ces éléments contribuent d'autant plus à saturer l'eau des pores en ions et à favoriser les phénomènes de précipitation.

*Rôle des sulfates : participation à la cohésion et attaque sulfatique*

Comme pour le cas des mortiers et bétons, la présence de sulfates libres dans le mélange influe sur l'hydratation des phases cimentaires. Dans le cas des remblais en pâte cimentés, si les résidus utilisés sont sulfurés et/ou s'ils ont subi une décyanuration par la méthode  $\text{SO}_2$ -air, l'eau des pores initiale va contenir des sulfates. Selon la teneur en sulfates, l'effet induit sur l'hydratation n'est pas le même.

La présence de différentes concentrations en sulfates dans l'eau de mélange au moment de l'hydratation a été simulée en laboratoire (Benzaazoua et al., 2004a). Les résultats sont présentés à la Figure 2.2. Dans cette étude, les sulfates ont un effet néfaste sur la résistance de la pâte pour des concentrations initiales inférieures à 8000 ppm dans le cas étudié. L'hydratation du ciment semble inhibée par la présence de sulfates. Par contre, pour des concentrations plus importantes, la résistance devient plus élevée. Les phases sulfatées précipitant dans les pores de façon plus importante augmentent la résistance mécanique du matériau.

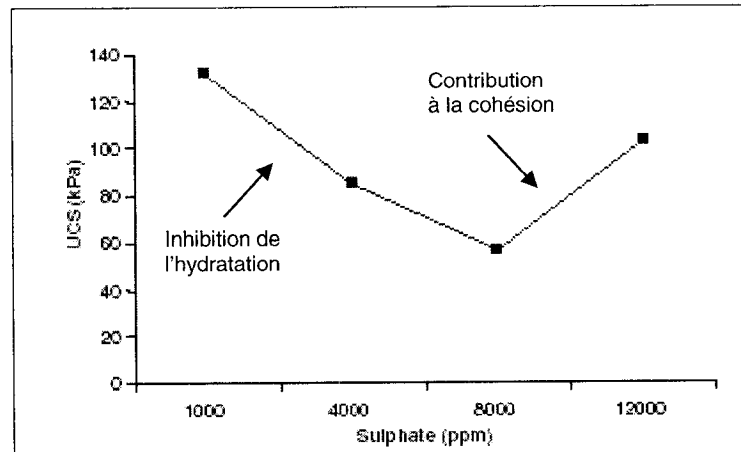


Figure 2.2 : Effet de la concentration en sulfates sur la résistance en compression uniaxiale de remblais en pâte faits de ciment Portland et des résidus sulfurés après 28 jours de cure (Benzaazoua et al., 2004a)

Dans cette même étude (Benzaazoua et al., 2004a), des remblais en pâte ont été produits à partir d'un résidu minier très sulfuré, contenant, de ce fait, une quantité importante de sulfates. Différentes proportions de liant et différents types de liant ont été utilisés. Il a été observé un pic à 28 jours de cure dans l'évolution de la résistance à la compression en fonction du temps de cure (Figure 2.3). Les différentes recettes de liant ne semblent pas montrer la même résistance aux sulfates et surtout ne semblent pas bénéficier du même effet positif (avant 28 jours) dans l'acquisition de la résistance. Pour les mélanges à liant à base de laitier de haut fourneau, la présence de sulfates semble contribuer tout d'abord à la cohésion par leur précipitation dans les pores du remblai. Mais, après un mois de cure, alors que les pores sont comblés, la précipitation se poursuit et la matrice de remblai se fissure, d'où la chute soudaine de résistance. Cette microfissuration pourrait aussi favoriser la pénétration d'air jusqu'aux sulfures, dont l'oxydation pourrait à nouveau produire des sulfates supplémentaires et de l'acide. Cet acide peut dissoudre les hydrates et fournir des ions calcium pour former du gypse secondaire. La réaction va ainsi en s'amplifiant.

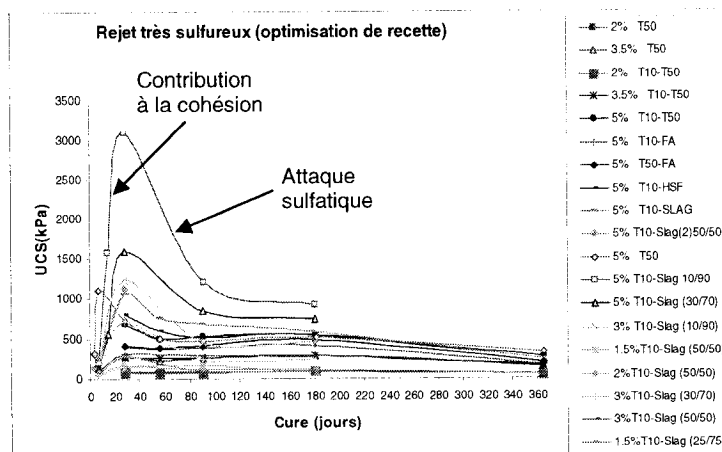


Figure 2.3 : Variations de la résistance en compression de différents mélanges de RMPC montrant l'effet de l'attaque sulfatique (résultats complets de Benzaazoua et al., 2004a)

Dans Ouellet (2006), on compare les résistances à la compression de RMPC faits à base de CP10, de CP10-laitier et de CP10-cendres volantes (FA). Les mélanges à base de CP10-laitier montrent les plus hautes résistances mécaniques et celles-ci augmentent avec le temps de cure. On observe aussi que plus la quantité de sulfates présents dans l'eau de mélange est importante, plus la résistance est élevée.

## 2.3 Propriétés des phases cimentaires

### 2.3.1 Mécanismes de piégeage des métaux dans les matrices cimentaires

La stabilisation / solidification des déchets renfermant des métaux plus ou moins solubles par l'ajout de liants hydrauliques consiste à réaliser un matériau analogue à un mortier/béton dans lequel les déchets se substituent aux sables/granulats. Les métaux doivent rester « emprisonnés » dans la matrice

cimentaire. La *Figure 2.4* montre que plusieurs mécanismes de rétention ont pu être mis en évidence (Manceau et al., 2002).

Ces différents mécanismes sont :

- *Le piégeage mécanique* : des composés métalliques peuvent servir de centres de nucléation à de nouveaux minéraux et rester piégés au cœur des cristaux formés, ou rester enfermés sous forme solide ou dissoute dans des pores non communiquants.
- *La précipitation* : le milieu fortement alcalin et riche en cations  $\text{Ca}^{2+}$  issus de la matrice cimentaire favorise la précipitation d'hydroxydes métalliques ou de sels de calcium.
- *L'adsorption* : les forces et liaisons mises en cause dans la cohésion des hydrates sont également responsables de l'adsorption de composés exogènes comme les métaux à la surface des hydrates et celle du C-S-H. Par exemple, la présence des ions  $\text{Ca}^{2+}$  entraîne la précipitation de sels métalliques très peu solubles qui adsorbent l'arsenic. Ce phénomène d'adsorption est amplifié par l'augmentation de la surface spécifique des ciments lors de leur hydratation.
- *L'incorporation dans les hydrates* : les métaux en solution peuvent être incorporés en tant qu'impuretés dans le réseau cristallin des hydrates de la matrice cimentaire.

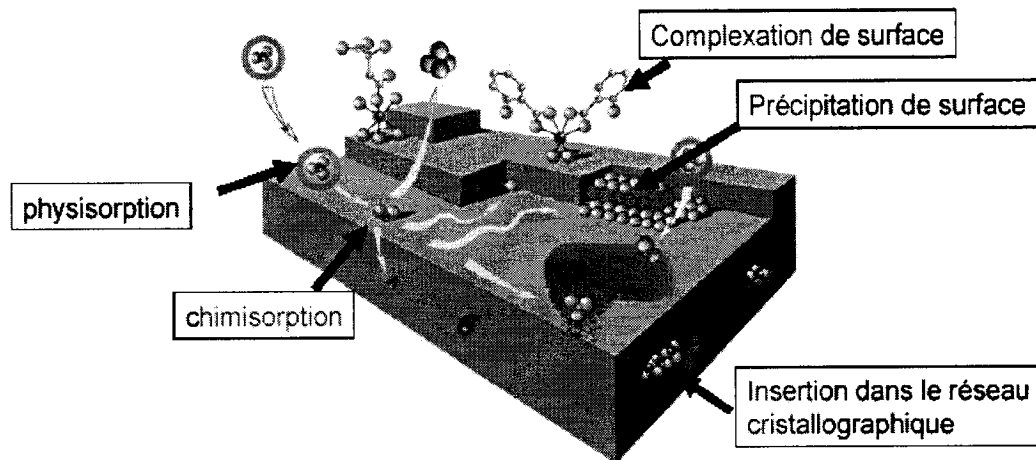


Figure 2.4 : Différents modes de rétention d'un élément métallique au sein d'un solide  
(Manceau et al., 2002)

Les métaux influencent la cristalochimie du matériau cimenté par leur répartition au sein de celui-ci. A l'aide d'une microsonde électronique équipée de l'imagerie en électrons rétrodiffusés, Halim et al. (2004) ont mis en évidence ces variations de répartition des métaux grâce à la cartographie aux rayons X (X-mapping). Dans cette étude, une pâte de ciment hydraté, curé à 28 jours est comparé à la même pâte de ciment hydraté dans une solution chargée en plomb, en cadmium, en arsenic ou en chrome à une teneur de 20 mg/g de ciment. Chaque métal a un comportement qui lui est propre. Le plomb se répartit de façon homogène dans la phase cimentaire (Figure 2.5). Au contraire, le cadmium se localise dans des particules à des teneurs d'environ 60% en cadmium. Ces particules précipitent à la surface des CSH ou dans les pores du ciment. Si le plomb et le cadmium sont ajoutés simultanément, leur répartition minéralogique reste identique à celle où chaque métal est ajouté seul dans le mélange. Comme le plomb, l'arsenic est distribué de façon homogène. On trouve par endroit des amas à 18% d'arsenic, qui pourrait être un arséniate de calcium. Le chrome a aussi une distribution homogène dans l'échantillon.

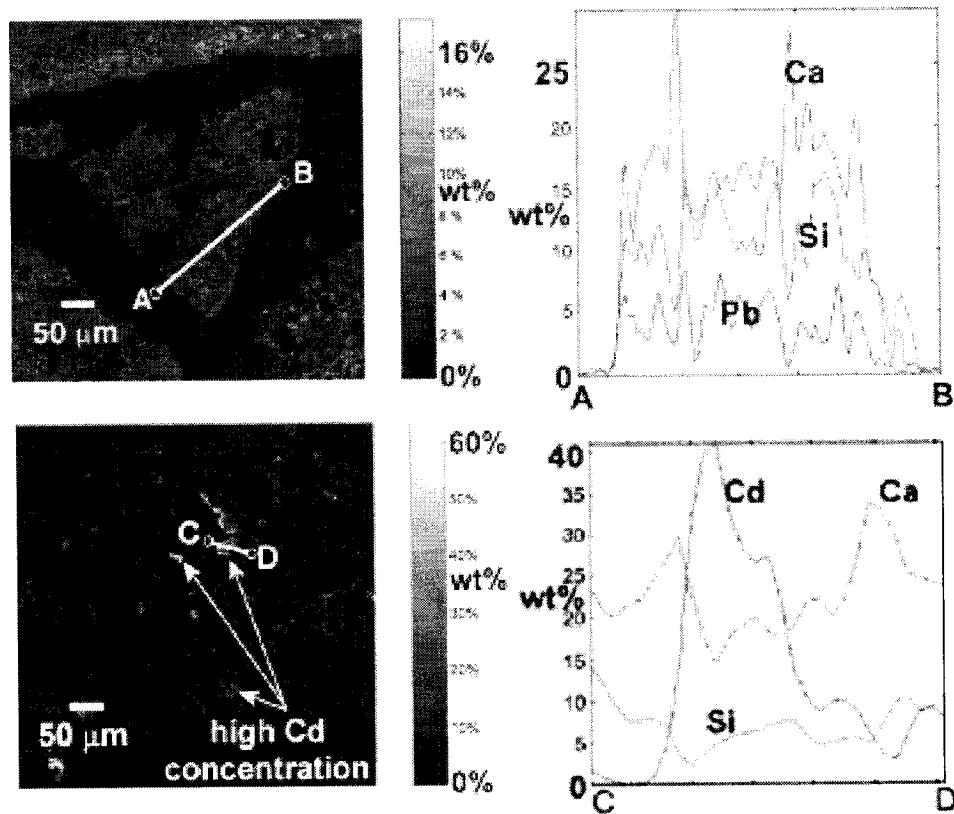


Figure 2.5 : Images aux rayons X de la répartition du plomb (en haut) et du cadmium (en bas) dans les pâtes de ciment en section polie avec profil d'analyse correspondant (Halim et al., 2004)

L'imagerie électronique et l'analyse aux rayons X ont aussi été utilisées dans d'autres études pour localiser les métaux et caractériser leur spéciation. On peut citer Benzaazoua (1996), Diet et al. (1998), Klich et al. (1999), Li et al. (2001), Ouki et Hills (2002) et Dermatas et Meng (2003).

### 2.3.2 Propriétés physiques du matériau solidifié/stabilisé

Après le mélange du déchet et du ciment, le matériau produit est mis en place soit en surface, soit dans des cavités souterraines pour servir, par exemple, de



support de terrain dans le cas de remblais miniers. Il est donc nécessaire de bien connaître leurs propriétés physico-chimiques. D'autant plus que les propriétés physiques et chimiques se conditionnent l'une à l'autre : un produit fragilisé mécaniquement devient facilement altérable et un produit se fragilise en s'altérant chimiquement.

### *2.3.2.1 Produits solidifiés/stabilisés en général, type mortier/béton*

#### *Propriétés mécaniques*

Une des principales caractéristiques physiques attendues d'un matériel solidifié stabilisé est sa bonne résistance mécanique. Celle-ci est apportée par le liant qui en s'hydratant solidifie les particules entre elles. Cette résistance mécanique est évaluée le plus souvent à l'aide de l'essai de compression uniaxiale UCS (Unconfined Compressive Strength) qui est une mesure la résistance maximale de l'échantillon à la compression uniaxiale (ASTM C39). À titre d'exemple, dans Polletini et al. (2001), des cendres d'incinération d'ordures ménagères (FA) ont été ajoutées à différentes proportions à du ciment Portland et de l'eau déminéralisée ( $e/c=0,3-0,4$ ). Après un temps de curage de 1 à 90 jours, des essais de compression ont été effectués (Figure 2.6). Cette étude montre que la résistance mécanique dépend du type de liant et des proportions en cas de liants composés. En effet, on constate que la résistance est inversement proportionnel à la proportion de cendres dans le mélange. Plus la proportion de cendres est petite, plus la résistance est grande, ce qui voudrait dire que le remplacement du ciment Portland par un sous produit industriel n'est pas toujours bénéfique quant à la résistance mécanique.

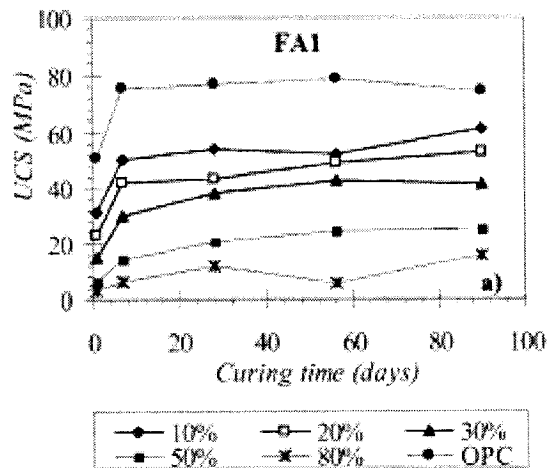


Figure 2.6 : Résistance en compression uniaxiale des mélanges OPC-FA à différentes proportions,  $e/c=0,3-0,4$  (Polletini et al. 2001)

#### *Effet de la présence des métaux sur la résistance en compression uniaxiale*

D'après la littérature, les métaux freineraient l'hydratation du ciment Portland, donc le développement de la résistance mécanique. Cela a été démontré pour plusieurs éléments métalliques (Imyim, 2000). Cependant, le chrome reste sujet à interrogation. Plusieurs auteurs indiquent qu'il accélère la prise. Dans Olmo et al (2001), les pâtes de ciment contaminées au chrome présente à 56 jours de cure une résistance UCS plus importante que celle d'un ciment Portland pur hydraté. Dans Stephan et al. (1999), les pâtes de ciment Portland contaminées à 25000 ppm de zinc s'hydratent plus lentement que les témoins mais présentent une résistance à la compression uniaxiale 1,5 fois plus importante que la pâte de ciment témoin sans zinc à liant ciment Portland résistant aux sulfates et à liant ciment Portland « blanc ». Au contraire dans une pâte au laitier de haut fourneau seul avec de 0,1 à 2% poids en nitrate de zinc, on observe que plus la quantité de zinc ajoutée est forte, plus la résistance mécanique diminue (Qian et al., 2003).

### Phénomène de carbonatation

Un phénomène fréquemment rencontrés dans les produits solidifiés/stabilisés qui peut influencer la résistance mécanique, c'est la carbonatation. Le dioxyde de carbone de l'air ambiant peut se dissoudre dans l'eau des pores du ciment sous forme de carbonates. Ceux-ci vont entrer en compétition avec les réactions d'hydratation du ciment. En effet, le calcium dissout précipitera préférentiellement sous forme de calcite au détriment de la portlandite et de l'ettringite (e.g. Nishikawa et al., 1992). Les propriétés physiques et chimiques de la matrice cimentaire peuvent aussi être altérées.

Cinq types de pâte de ciment ( $e/c = 1-2$ ) ont été testés par Lange et al. (1997a). Ils ont été curés pendant 28 jours sous trois conditions différentes : sous atmosphère d'azote, à l'air ambiant et sous atmosphère de  $\text{CO}_2$ . La Figure 2.7 présente les résultats des essais de compression.

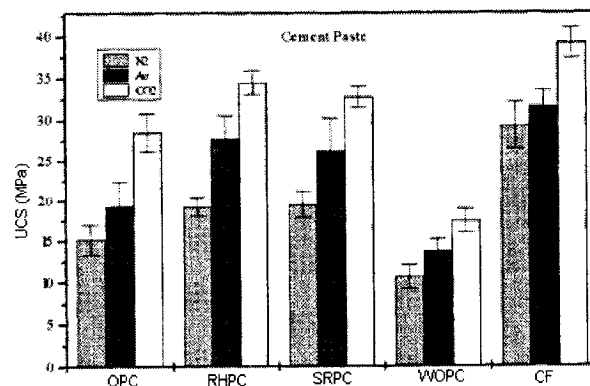


Figure 2.7 : UCS des 5 ciments hydratés (OPC : ciment Portland ordinaire, RHPC : ciment Portland à prise rapide, SRPC : ciment Portland résistant aux sulfates, WOPC : ciment Portland blanc, CF : ciment aluminé de calcium) curés sous trois atmosphères différentes (Lange et al., 1997a)

La cure sous atmosphère de  $\text{CO}_2$  procure une résistance mécanique plus grande que celles obtenues dans les autres conditions. La forte concentration

de  $\text{CO}_2$  dans l'atmosphère a amplifié le phénomène de carbonatation. La calcite qui précipite dans les pores du matériau cimenté lui confère une meilleure cohésion et par conséquent une plus grande résistance. Les conséquences physiques de la carbonatation sur les pâtes de ciments hydratés ont été étudiées par de nombreux autres auteurs tels Lange et al. (1997b), Gervais (1999) et Arandigoyen et al. (2005).

#### *2.3.2.2 Remblais miniers en pâte cimenté (RMPC)*

##### *Propriétés mécaniques des RMPC*

Le domaine de résistance en compression uniaxiale visé par les remblais est relativement faible puisque cette résistance est usuellement comprise entre 0,2 et 4 MPa. La résistance mécanique des échantillons prélevés d'un chantier souterrain est généralement supérieure à celle des échantillons préparés en laboratoire (Cayouette, 2003). Le module élastique  $E$  des remblais varie entre 0,3 à 1,2 GPa (Belem et al., 2001). Plusieurs paramètres influent sur les propriétés mécaniques du remblai en pâte : le type de résidus miniers, la granulométrie du résidu, le type de liant, la proportion de liant et l'eau de mélange (Benzaazoua et al., 2002). L'étude de Benzaazoua et al. (2004a) a mis en évidence l'influence du type et de la proportion de liant sur la résistance à la compression uniaxiale du remblai en pâte en fonction du temps de cure. Les trois graphiques de la Figure 2.8 mettent en évidence une augmentation de cette résistance avec celle de la proportion de liant. De même, dans le cas des résidus étudiés, les liants constitués de laitier de haut fourneau semblent conférer une meilleure résistance au RMPC que les autres liants (ciment Portland ou cendres volantes FA). Pour la durée de l'expérience, plus le temps de cure est long, plus la résistance semble accrue. Cette constatation est surtout valable dans le cas du liant comportant du laitier de hauts fourneaux.

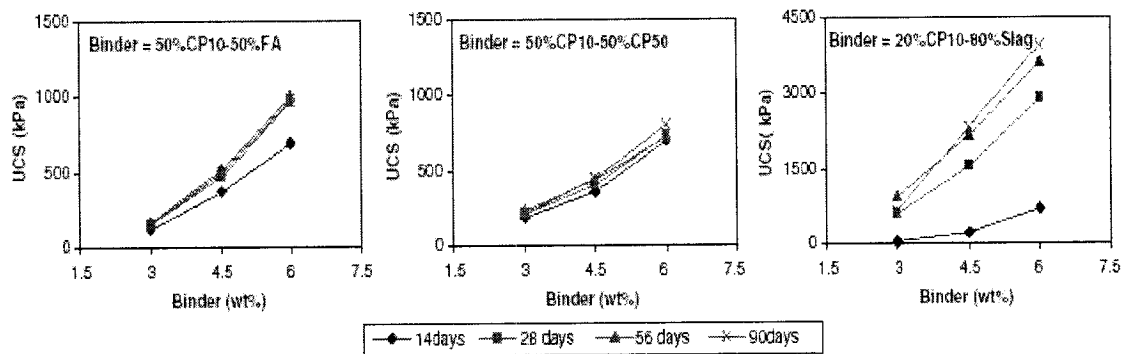


Figure 2.8 : Effet de la proportion de différents liants sur la résistance en compression uniaxiale de remblais en pâte contenant des résidus sulfurés, en fonction du temps de curage (Benzaazoua et al., 2004a)

Un autre paramètre à prendre en compte est la teneur en eau de la pâte lors du mélange, fixée par la consistance nécessaire pour assurer le transport des RMPC jusqu'à leur lieu d'entreposage. En général, lorsque la proportion en eau croît, la résistance de la pâte diminue (Benzaazoua et al., 2004a). En effet, la cohésion au sein des RMPC est assurée en partie par la précipitation d'espèces cimentaires à partir de la solution sursaturée des pores du RMPC. Lorsqu'on augmente la quantité d'eau dans le mélange, atteindre la sursaturation pour ces espèces devient plus difficile. Elles précipitent en plus faible quantité d'où la baisse de cohésion et donc de résistance mécanique. Ces observations ont aussi été faites par Kesimal et al. (2005) où l'augmentation du rapport eau/ciment dans les RMPC fait baisser leur résistance mécanique. La minéralogie des résidus influe aussi sur les propriétés mécaniques du RMPC. Par exemple, la teneur en sulfures réactifs peut induire une chute de résistance car, lorsqu'ils s'oxydent, l'acidité produite peut dissoudre les phases cimentaires (p. ex. Kesimal et al. (2005), UCS à long terme. Cependant, si ce résidu contient aussi des carbonates, l'acidité peut être neutralisée par leur dissolution et la résistance mécanique préservée.

Il n'existe donc pas de recette universelle de RMPC, celle-ci doit être adaptée au cas par cas.

Dans l'étude de Benzaazoua et al. (2005), trois boues issues de traitements industriels sont incluses dans des recettes de remblais en pâte cimentés avec deux liants différents. Les résultats des essais de compression uniaxiale, présentés dans la Figure 2.9, montrent que, pour les mélanges à liant à base de laitier de haut fourneau, la résistance mécanique est plus importante pour les mélanges contenant des boues que pour le témoin sans boue ajoutée. Il est possible que des phases cimentaires issues des boues coprécipitent avec les sulfates et les phases cimentaires solubles pour améliorer la cohésion au sein du matériau.

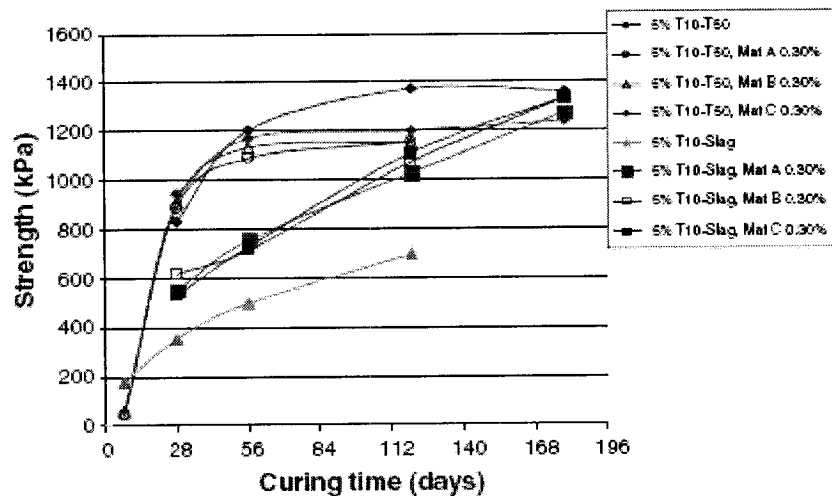


Figure 2.9 : Évolution de la résistance mécanique en fonction du temps de cure pour les remblais en pâte cimentés additionnés ou non de boues industrielles (Benzaazoua et al., 2005)

### *Propriétés hydriques des RMPC*

Le remblai en pâte cimenté est un matériel à porosité importante (env. 40%, p. ex. Le Roux, 2004 ; Ouellet, 2006) mais à conductivité hydraulique faible ( $10^{-8}$  cm/s à 28 jours de cure, Belem et al., 2001). Des résultats tirés de Belem et al. (2001), montrent qu'avec le temps de cure, la conductivité hydraulique saturée chute rapidement. Godbout (2005) fait remarquer également que l'ajout de liant permet de réduire la conductivité hydraulique saturée. Les pores au sein du remblai sont majoritairement non-communiquants. Cet état est probablement en partie attribuable à la formation de phases cimentaires qui précipitent dans la porosité initiale. Ces phases secondaires ont pu être observées au microscope électronique à balayage. La précipitation de gypse secondaire contribue à la cohésion et à la résistance du remblai en pâte cimenté, étant donné qu'il comble les pores du matériau (Belem et al., 2001). Ouellet (2006) montre que pour différents mélanges de remblais en pâte cimentés simulés en laboratoire, variant en liant et chimie de l'eau de mélange, la distribution des pores présente une famille de pores majoritaire dont la taille se situe autour de 1,4  $\mu\text{m}$ . L'abondance de cette famille décroît avec le temps de cure. La porosité totale varie peu selon les échantillons. La moyenne se situe autour de 44,6%. Au cours du curage, on assiste donc, pour une porosité totale constante, à une redistribution de la porosité vers des tailles de pores plus petites (affinage). De même, il apparaît lors du curage une famille de pores de très petite taille ( $< 0,3 \mu\text{m}$ ) qui serait liée, selon Ouellet (2006), à la production d'hydrates de ciment. Une restriction s'applique à la mesure de la taille des pores par porosimétrie au mercure. Le mercure doit entrer dans certains pores dont l'embouchure est plus étroite que le reste du pore. Ce sont des pores en forme dite « de bouteille d'encre ». La pression générée pour entrer dans le pore sera équivalente à celle pour entrer dans un pore de la taille de l'embouchure et le volume de mercure entrant dans le pore sera assigné aux

pores de la taille de l'embouchure et non aux pores de la taille réelle. Afin de pallier à ce problème, Ouellet (2006) a mis au point une technique de mesure de la porosité par traitement d'images prises au MEB. Par cette méthode, on observe des pores de taille deux fois plus importante que celle mesurée au MIP et les pores très fins ne peuvent pas être mis en évidence.

#### *Réactivité chimique et résistance mécanique dans les RMPC*

Les sulfures contenus dans les résidus tels que la pyrite et la pyrrhotite s'oxydent en présence d'oxygène et d'eau. La réaction d'oxydation des sulfures produit de l'acidité, des sulfates et des métaux en solution. Les résidus sous forme de remblai en pâte cimenté sont stabilisés. Les métaux sont retenus par encapsulation et l'oxydation est limitée par la quasi-saturation en eau du RMPC. En effet, le RMPC se draine peu. L'eau des pores de la pâte empêche la diffusion de l'oxygène vers les sulfures. Elle limite donc leur oxydation. Des expériences de mesure des taux de consommation en oxygène ont permis la comparaison de la réactivité des sulfures des résidus libres à celle des résidus dans une pâte cimentée (Ouellet et al., 2003 et 2006 ; Benzaazoua et al., 2004a). Les deux graphiques de la Figure 2.10 indiquent que la baisse de réactivité des sulfures inclus dans la pâte cimentée est surtout visible pour les résidus à teneur supérieure à 14 % de sulfures. Pour le résidu contenant 39 % de sulfures, la consommation en oxygène au bout de 23 jours a été divisée par 8 entre le résidu seul et le résidu inclus dans un RMPC.



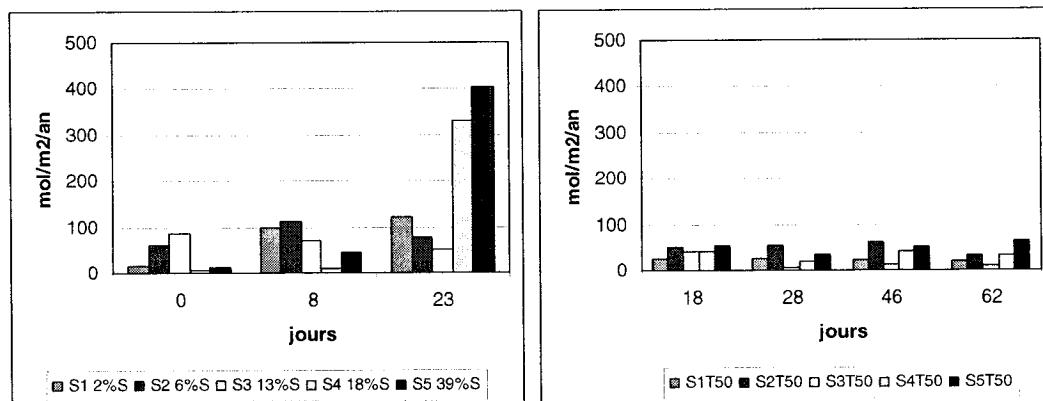


Figure 2.10 : Consommation en oxygène de résidus miniers à différentes teneurs en sulfures (à gauche) et du remblai en pâte contenant ces résidus sulfurés (à droite) et du ciment T50, en fonction du temps de curage (Ouellet et al., 2003)

Au sein du remblai en pâte cimenté, la réactivité des sulfures dépend de nombreux paramètres : degré de saturation de la pâte (disponibilité en oxygène), granulométrie du résidu, type de sulfures, degré d'oxydation préalable, type de ciment, pH de l'eau de mélange, etc. (Benzaazoua et al., 2004a et 2004b ; Ouellet et al., 2003 ; Ouellet et al., 2005).

### Phénomène de carbonatation

Le phénomène de carbonatation a aussi lieu à la surface des remblais miniers en pâte cimentés. Des remplacements d'hydrates par des carbonates ont été observés par Benzaazoua (1996) sur des échantillons de RMPC altérés. Le phénomène de carbonatation de la matrice cimentaire a aussi été mis en évidence dans les RMPC mis en place dans les cavités souterraines par Ouellet (2006). Dans cette étude, des échantillons de RMPC ont été prélevés à la base d'un chantier remblayé. Les analyses au Microscope Électronique à balayage ont mis en évidence une zone oxydée en surface épaisse de 250µm. L'analyse au DRX a montré que cette zone était riche en calcite due au phénomène de carbonatation.

## **2.4 Données de la littérature sur l'analyse des matrices cimentaires**

Les méthodes d'analyse utilisées dans cette étude sont les techniques les plus employées pour les matrices cimentaires dans la littérature. Elles ont été choisies pour la complémentarité des résultats qu'elles produisent. Le microscope électronique à balayage couplé à la spectrométrie à dispersion d'énergie renseigne sur la minéralogie et la cristallinité, le DRX permet la quantification minérale et l'analyse thermogravimétrique permettrait l'identification et la quantification des phases hydratées ou précipitées et le FTIR informe sur l'état de liaison des molécules. Des méthodes plus pointues telles que la résonnance magnétique nucléaire et la spectrométrie d'absorption des rayons X de type EXAFS vont jusqu'à révéler la spéciation de l'atome ciblé. Les principes des méthodes qui seront utilisés dans cette étude seront présentés en détails dans le Chapitre 3.

### **2.4.1 Données sur l'analyse des hydrates de ciment par microscopie électronique à balayage couplée à l'analyse EDS (MEB-EDS)**

Lors d'une analyse MEB-EDS, la taille de la sonde électronique est telle que le volume de la zone analysée est de quelques  $\mu\text{m}^3$ . La granulométrie des phases cimentaires est aussi de l'ordre du micron. Il est donc possible que plusieurs phases soient analysées en même temps. De plus, cette erreur est plus difficile à éviter lorsque le solide est amorphe. C'est le cas pour les agrégats amorphes de CSH. Le schéma de la Figure 2.11 rassemblent toutes les erreurs d'analyse élémentaire pouvant être commises en raison de la trop grande taille du faisceau primaire par rapport à la taille des grains analysés ou d'une surface non plane.

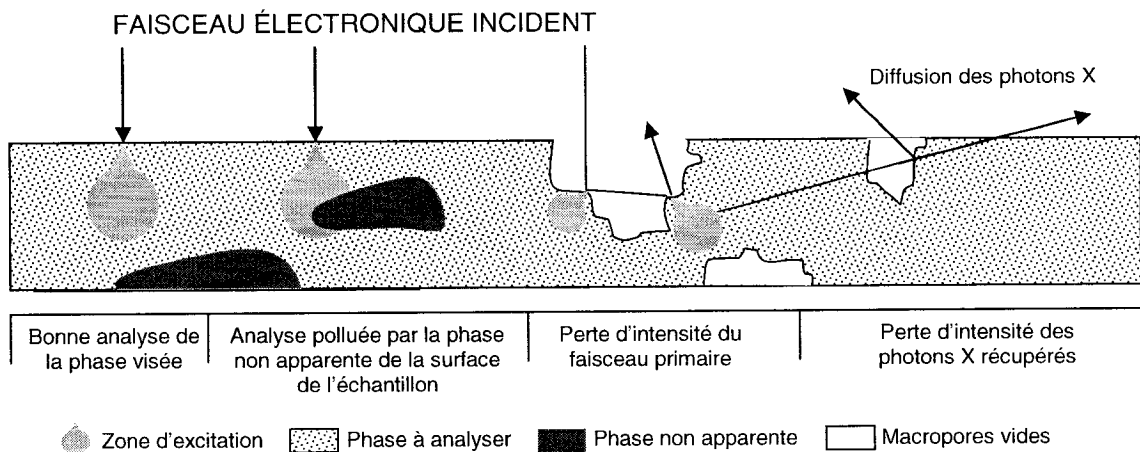
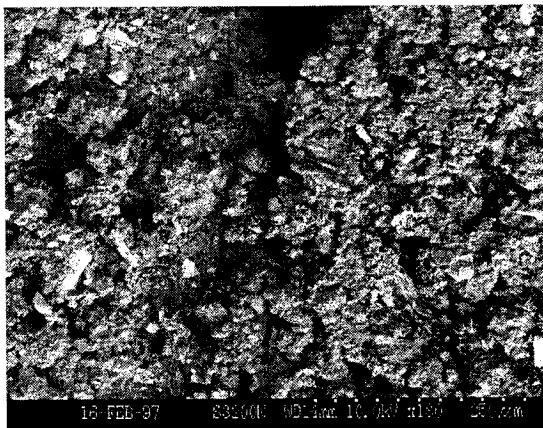


Figure 2.11 : Schéma synthétique des principales causes d'erreur d'analyse élémentaire à l'EDS (d'après Benzaazoua, 1996)

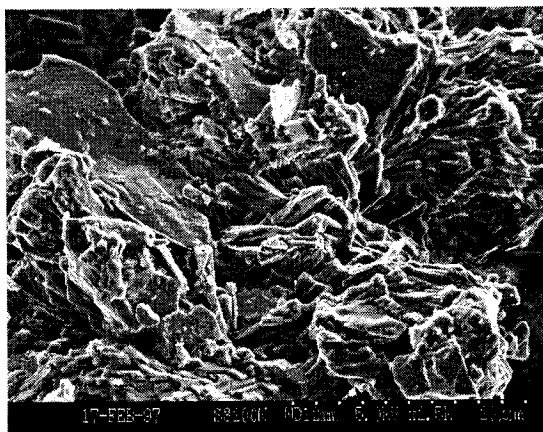
Les différentes études menées sur les mortiers et bétons mettent en évidence l'existence de deux types de C-S-H, que l'on nomme interne et externe, dans une pâte de ciment curée à 200 jours avec un rapport e/c de 0,4 (Scrivener, 2004). En effet, l'appellation « C-S-H interne » désigne les C-S-H sans morphologie particulière, qui se sont formés à la place des grains de ciment anhydre. Les C-S-H externes sont ceux qui se forment dans les pores du ciment à partir des éléments dissous (Famy et al., 2002). De nombreux auteurs ont utilisé l'imagerie MEB et l'analyse EDS pour caractériser des phases cimentaires. On peut notamment citer Benzaazoua (1996) pour l'étude de matrices cimentaires altérées ; Hills et al. (1999), Ouki et Hills (2002), Botta et al. (2004) et Halim et al. (2004) pour l'observation de matrices cimentaires dopées en éléments métalliques. Feng et al. (2004) a mis au point une technique de comptage de point au MEB-EDS afin d'estimer le degré d'hydratation de ciments composés. L'imagerie MEB a été aussi mise à profit pour l'étude de la microstructure des matrices cimentaires (Asavapisit et al., 2005 ; Ouellet, 2006). Lorsqu'on observe le RMPC au MEB-EDS, on voit une

pâte homogène à agrégats fins (Figure 2.12). Il est difficile d'y mettre en évidence des phases minérale bien cristallisées (Benzaazoua et al., 1999).

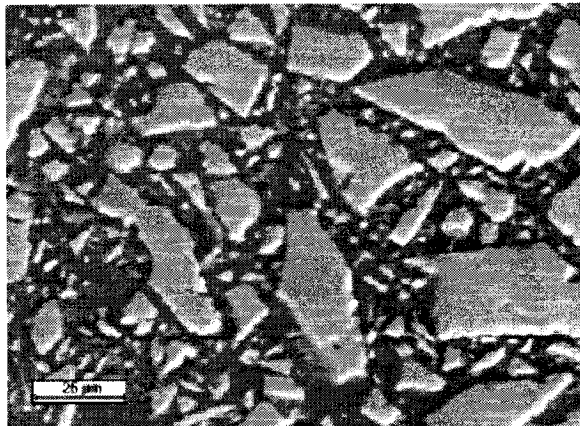


*Figure 2.12 : Image MEB en électrons rétrodiffusés d'un échantillon de RMPC en cassure franche (Benzaazoua et al., 1999)*

Dans certains RMPC, il est possible d'observer les cristaux de gypse qui se forment et encapsulent les grains de résidu (Figure 2.13). En effet, lorsque la concentration en calcium et sulfates est élevée dans l'eau des pores du ciment du RMPC, ceux-ci précipitent pour former du gypse expansif qui peut fracturer le matériau (attaque sulfatique)



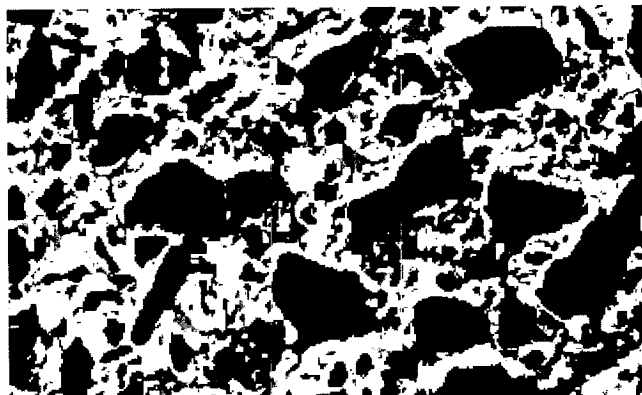
*Figure 2.13 : Cristaux de gypse encapsulant les grains de résidu dans un remblai minier en pâte cimenté (Benzaazoua et al., 1999)*



*Figure 2.14 : Photo MEB en BSE illustrant l'aspect général du remblai en pâte cimentée dont le résidu minier est simulé par du quartz (Ouellet, 2006)*

La Figure 2.14 montre l'aspect d'un remblai en pâte dont le résidu est simulé par du quartz et observé en section polie, au préalable imprégnée par de la résine, au MEB. La structure et la dispersion des grains de quartz sont assez homogènes (Ouellet, 2006). Dans cette étude, le MEB couplé à l'EDS ont été utilisés pour deux applications distinctes. L'imagerie MEB a servi à faire l'évaluation de la porosité des remblais par analyse d'image et traitement numérique. Les résultats révèlent une porosité totale de même ordre de grandeur que celle mesurée par porosimétrie au mercure mais une distribution de taille des pores différente. Dans la deuxième application, l'auteur a utilisé la cartographie élémentaire aux rayons X pour construire des images minéralogiques des RMPC. La Figure 2.15 présente le résultat de cette méthode pour un RMPC à résidu minier simulé par du quartz, à base de liant composé de CP10 et laitier de haut fourneau, avec une eau de mélange sulfatée. À partir d'une image MEB similaire à celle de la Figure 2.14 et d'analyses ponctuelles EDS, l'auteur a associé la composition chimique élémentaire mesurée avec la phase minérale correspondante la plus probable pour chaque point d'analyse. En associant les minéraux ainsi caractérisés à des couleurs, il colore chaque grain dans la couleur correspondant à sa nature

minérale. On obtient la cartographie des minéraux présents dans l'échantillon. De plus, un logiciel de traitement de l'image permet de calculer la surface occupée par chaque couleur, ce qui permet d'estimer les proportions de chaque phase (Figure 2.15).



*Figure 2.15 : Image minéralogique d'un RMPC : silice en bleu, CSH et portlandite en rose, sulfates en rouge, hydrogrenat en vert, CASH en noir (largeur de l'image = 245  $\mu$ m) (Ouellet, 2006)*

#### 2.4.2 Données sur les hydrates de ciment en spectrométrie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR)

Cette technique étant assez récente en application aux matériaux cimentaires, une banque de données regroupant les nombres d'onde correspondant à chaque phase cimentaire n'existe pas encore. Les données sur lesquelles se base cette étude sont tirés de Taylor (1990), Farcas et Touzé (2001), ainsi que des articles spécifiques à certains minéraux. Elles sont synthétisées au Tableau 2.4 qui présente les nombres d'onde caractéristiques des liaisons au sein des phases cimentaires d'intérêt dans ce travail.

Tableau 2.4 : Position des pics (en  $\text{cm}^{-1}$ ) au FTIR correspondants aux phases cimentaires principales

Constituants	Liaisons vibrantes	FARCAS et TOUZÉ, 2001	Bandes FTIR	
			TAYLOR, 1990	FARMER, 1974
Clinker	Si-O	925		940
	Si-O-Si	520	925	523
	C-O	1459	525	
	C-O	875		
Gypse $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	S-O	1145-1120		1150-1120
	S-O	670-600	1145-1120	673-605
	O-H	3540-3400		3640-3247
	O-H	1685-1620		1690-1629
Calcite $\text{CaCO}_3$	C-O	1460		1407
	C-O	875		872
	C-O	710		712
				1088
Laitier	Si-O	950		
Silice amorphe (fumée de silice)	Si-O	1140		
	Si-O	810		
	Si-O	480		
Portlandite $\text{Ca}(\text{OH})_2$	O-H	3640		
	O-H	3415	3640	3644
	O-H	1638		
	O-H	1477		
Ettringite $\text{Ca}_6\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3(\text{OH})_{12} \cdot 26(\text{H}_2\text{O})$	S-O		1120	
	S-O	1100		
	O-H	610	3420	
	O-H		3635	
CSH synthétique	Si-O	970	970	
Monosulfate $\text{C}_3\text{A} \cdot \text{CaSO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$			1100-1170	
			3100	
			3500	
			3540	
			3675	

Farcas et Touzé (2001) ont comparé des spectres FTIR de ciment Portland avant et après hydratation ( $e/c = 0,4$ ). Avant l'hydratation, le spectre représentant le ciment Portland se distingue par la présence des bandes caractéristiques des phases silicatées ( $931$  et  $521\text{cm}^{-1}$ ) et du gypse (doublets  $1147$ - $1120$  et  $667$ - $598\text{ cm}^{-1}$ ). Après l'hydratation, l'auteur présente les évolutions suivantes :

- augmentation significative de la bande de l'eau à  $3\,438\text{ cm}^{-1}$  ;
- formation de la portlandite (pic à  $3\,643\text{ cm}^{-1}$ ) ;
- disparition des doublets du gypse avec apparition d'une bande à  $1\,104\text{ cm}^{-1}$  (ettringite) ;
- déplacement de la bande de  $931$  à  $977\text{ cm}^{-1}$  lié au changement d'environnement de la liaison Si-O ( $\text{C}_3\text{S} \rightarrow \text{C-S-H}$ ) ;
- apparition du triplet de la calcite ( $1421, 874, 713\text{ cm}^{-1}$ ), attribuée à la carbonatation naturelle du liant.

La plupart de ces observations ont été obtenus par l'analyse des spectres présentés à la Figure 2.16.

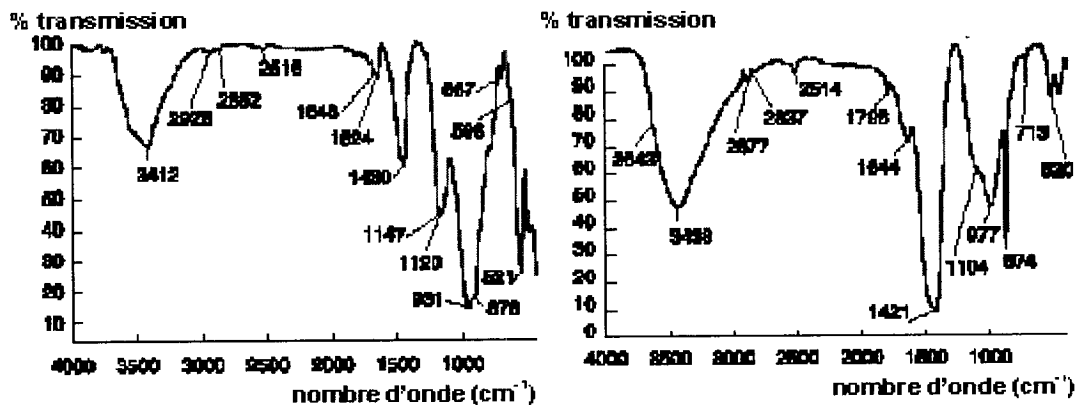


Figure 2.16 : Comparaison des spectres FTIR d'un ciment Portland anhydre (à gauche) et hydraté à  $e/c = 0,4$  (à droite) (Farcas et Touzé, 2001)

Il n'est pas apparu au cours de la revue de la littérature qu'un auteur ait utilisé le FTIR pour caractériser les phases cimentaires des RMPC.



### 2.4.3 Données sur l'analyse des hydrates de ciment par diffraction des rayons X (DRX)

Il existe des banques de données assez importantes, qui compilent les principales distances interréticulaires de tous les minéraux existants (voir [www.webmineral.com](http://www.webmineral.com)). Dans le Tableau 2.5, les principales distances interréticulaires sont reportées. Elles ont été synthétisées à partir de la revue de littérature sur les phases cimentaires considérées dans cette étude.

Tableau 2.5 : Distances interréticulaires caractéristiques de minéraux du ciment

Constituants	Distance en angström selon :					
	Brew et Glasser, 2005b	Botta et al., 2004	Ramlochan et al., 2004	Sauzéat, 1998	Taylor, 1990	Webmineral
C <sub>3</sub> S				1,77	3,04 1,82 1,76	
Portlandite Ca(OH) <sub>2</sub>		2,62 4,89 1,79	2,62 4,92	2,63 4,90 1,93		2,628 4,9 1,927
Ettringite Ca <sub>6</sub> Al <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> (OH) <sub>12</sub> · 26(H <sub>2</sub> O)			9,75 5,64	9,55 4,78		9,65 5,58 3,21
C <sub>3</sub> AH <sub>6</sub>				2,29 2,04 1,68	4,45 2,04	
Monosulfate C <sub>3</sub> A CaSO <sub>4</sub> ·12H <sub>2</sub> O				8,75		
Anhydrite CaSO <sub>4</sub>				3,50		3,49 2,849 2,328
Gypse CaSO <sub>4</sub> ·2H <sub>2</sub> O				7,61	7,56 4,29 3,07	7,63 4,28 3,07
CSH amorphe			2,79 à 3,07	2,7 à 3,1	2,7 à 3,1	
CSH cristallin AFm				3,04	1,82	2,88 1,66
C <sub>4</sub> AH <sub>13</sub>				7,62	7,94	
MSH	3,6-3 2,6-2,3 1,6-1,5					

Les gels CSH existent au moins sous deux formes : une forme amorphe, qui se manifeste sur les spectres DRX par un pic très large ou un soulèvement de la ligne de base entre les distances interréticulaires de 2,7 Å et 3,1 Å et une forme bien cristallisée, qui serait à l'origine d'un pic à 3,04 Å. Ainsi, si les C-S-H sont présents sous forme amorphe, il est parfois difficile de les mettre en évidence à l'aide de la DRX.

#### 2.4.4 Données sur les hydrates de ciment par analyse thermique : analyse thermo-gravimétrique différentielle (DTG) et calorimétrie différentielle (DSC)

Lorsqu'on augmente la température, les réactions qui se déroulent au sein d'un échantillon quelconque se manifestent par des variations de masse et/ou de flux de chaleur à une température caractéristique. Le Tableau 2.6 résume les températures de réactions caractéristiques pour les principaux minéraux du ciment relevées dans la littérature.

Tableau 2.6 : Synthèse des domaines de température pour les principales phases cimentaires déterminés par analyses thermiques

	Veldalakshmi <i>et al.</i> , 2003	Dweck <i>et al.</i> , 2000	Klover, 1998	Bensted <i>et al.</i> in Taylor, 1990	Ramachandran <i>et Beaudoin</i> , 2001	Hu <i>et al.</i> , 2003	Garcia <i>et Moinelo</i> , 1991
Ettringite	100-300		125-130	135-140			
AFm			190-195	185-190			
Portlandite	450-510	410-460		530-550			
C-S-H	100-300	40-60		115-125			
CAH, CASH	290-350						
Gypse		110-145	150	145-165			
Bassanite			200				
Carbo-aluminate					850-900		
Décarbonatation	700	520-730					
Dévittrification des laitiers de haut- fourneau					800-900 (exotherme)		
Désulfuration						713	400-450

Selon les auteurs, on observe de grandes différences de domaine de température de transformation (déshydratation, déshydroxylation, décarbonatation, désulfuration, etc.) pour une même phase minérale. Il est tout de même possible de dégager certains indices aidant à l'interprétation des spectres thermiques. Les phases cimentaires hydratées se déshydratent dans le domaine de température de 40 à 300°C exceptée la portlandite dont la température de déshydratation se situe vers 450°C. Les CSH des pâtes cimentées à faible temps de cure montrent des températures de déshydratation inférieures à 100°C et autour de 120°C pour des temps de curage plus grands. Au dessus de 500°C, on assiste à la dévitrification des laitiers, à la décarbonatation et à la désulfuration.

#### 2.4.5 La résonance magnétique nucléaire (RMN)

La Résonance Magnétique Nucléaire est un outil qui permet de déterminer la structure des molécules. Cette technique se base sur l'existence d'un spin nucléaire pour les isotopes de masse impaire. Les atomes sont placés dans un champ magnétique intense et subissent des transitions énergétiques. Il est alors possible de mettre en évidence les liaisons dans lesquelles l'atome cible est engagé et de trouver sa structure moléculaire.

Pour l'étude de phases cimentaires, la RMN du  $^{29}\text{Si}$  est la plus fréquemment utilisée. Elle permet de distinguer 5 types d'arrangement des tétraèdres de silice. Les tétraèdres sont classés en  $Q_0$ ,  $Q_1$ ,  $Q_2$ ,  $Q_3$  et  $Q_4$ , le chiffre en indice indiquant le nombre de tétraèdres auxquels ils sont reliés.

Plusieurs auteurs tels que Le Saoût et al. (2004), Murgier et al. (2004), Méducin et al (2001) et Porteneuve et al. (2001), ont utilisés la RMN afin de caractériser la structure des chaînes silicatées (CSH) dans différentes

conditions de pression et de température pendant le curage des échantillons cimentés. En comparant l'effet de différents activateurs pour le laitier, Murgier et al. (2004) a mis en évidence que le mélange avec la chaux hydratée (portlandite) comme activateur de l'hydratation contient une plus grande quantité de site  $Q_0$  par rapport aux mélanges à base d'autres activateurs (Figure 2.17). Sachant que les sites  $Q_0$  représentent les tétraèdres de silice isolés du laitier non hydraté, la portlandite serait, dans les conditions de cette étude, l'activateur le moins efficace.

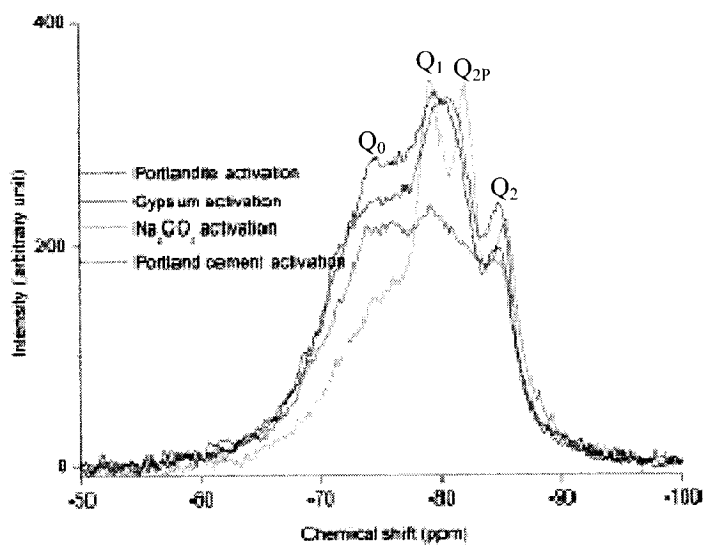


Figure 2.17 : Spectre  $^{29}\text{Si}$  MAS NMR après 28 jours de cure de mélanges de laitier avec différents activateurs (Murgier et al., 2004)

La RMN du  $^{29}\text{Si}$  a permis à Moulin (1999) d'observer les modifications des sites Si des silicates de calcium engendrés par l'introduction de métaux lourds. L'auteur a mis en évidence l'existence de liaisons Si-O-Zn et Si-O-Pb qui expliqueraient la rétention de ces métaux par les silicates de calcium hydratés sur les sites  $Q_1$ . De même, la RMN du  $^{27}\text{Al}$  a montré que le chrome III peut se substituer à l'aluminium dans la phase d'aluminate de calcium hydraté  $\text{C}_3\text{AH}_6$ .

#### 2.4.6 La spectroscopie d'adsorption des rayons X (XANES et EXAFS)

Cette technique permet de renseigner sur les structures et liaisons atomiques autour de l'atome cible. Un faisceau de rayon X de très haute énergie est produit par accélération d'électrons au sein d'un anneau synchrotron de plusieurs dizaines de mètres de diamètre. Lorsque ce faisceau atteint l'échantillon, les électrons proches du noyau (couches K ou L) de chaque atome absorbent le photon à une énergie correspondant à l'énergie nécessaire à la transition électronique. Cette énergie est particulière à chaque électron de chaque atome. Le principe consiste à mesurer le coefficient d'absorption des rayons X par la matière en fonction de l'énergie incidente du rayonnement. Le spectre du coefficient d'absorption des rayons X pour un électron dans le domaine d'énergie au voisinage de l'énergie déclanchant sa transition est caractéristique de l'élément analysé et de ses atomes adjacents. On distingue deux parties. La partie XANES (X-ray Absorption Near Edge Structure) est la partie du pic d'absorption au-delà duquel l'électron est éjecté vers le continuum.

Elle renseigne sur la structure électronique et la coordinence de l'atome cible. La partie EXAFS (Extended X-ray Absorption Fine Structures) s'étend de 50 à 1000 eV après le seuil. Elle renseigne sur les distances, le nombre et la nature des atomes voisins de l'atome absorbeur dans un rayon d'environ 4Å (Moulin 1999). Rose et al. (2000) ont combiné des études des spectres RMN, XANES et EXAFS pour déterminer la nature de la liaison entre les phases cimentaires et les métaux lourds présents en traces dans les ciments à partir d'une pâte de C<sub>3</sub>S hydraté et dopé en plomb dans une solution à 10<sup>-3</sup> mol/l. Cette étude a permis de montrer, entre autres, que le plomb se fixe, sous forme tétraédrique, au bout des chaînes de tétraèdres des C-S-H et qu'il existe une liaison Pb – O – Si (Figure 2.18).

Pb-O1 : 2.19Å  
 Pb-O2 : 2.19Å  
 Pb-O3 : 2.72Å  
 Pb-O4 : 2.37Å  
 Pb-Si : 3.82Å  
 Pb-Ca : 3.61Å

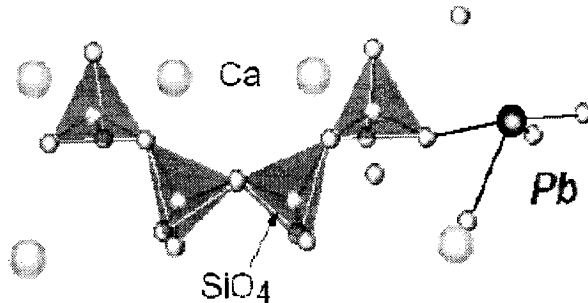


Figure 2.18 : Un des modes de rétention proposé du plomb au sein des chaînes de tétraèdres de silicium du C-S-H dans une pâte de  $C_3S$  (Rose et al., 2000)

Pour ce qui est de la liaison du plomb avec  $C_3S$ , ces mêmes auteurs ont mis en évidence une liaison Pb – Si et un autre Pb – Ca, structure qui serait à l'origine du retard d'hydratation de  $C_3S$ .

D'autres auteurs ont réalisés des études pour caractériser la fixation ou la spéciation de métaux dans des matrices cimentaires à l'aide de l'EXAFS. Il s'agit, entre autres, de Bonhoure et al. (2006) pour le sélénium, Lee et al. (1995) pour le chrome, Pomiès et al. (2001) en combinaison avec la RMN pour le cadmium. Kirpichtchikova et al. (2006) ont réalisés des analyses de microfluorescence X et d'EXAFS sur des sols non cimentés amendés pendant 100 ans par des eaux d'égouts contaminées en zinc, cuivre et plomb. Ils ont extrait les métaux de l'échantillon de sol à l'aide d'agents chélatants et comparé les données EXAFS du sol avant et après traitement. À l'aide de cette méthode, ils ont pu déterminer que le zinc se trouvait sous cinq formes différentes et que c'est la forme phosphatée du zinc qui est, dans ce cas, la plus facilement mobilisable.

La spectrométrie d'absorption de rayons X est de loin la plus précise pour déterminer la spéciation et le mode de fixation des métaux dans les phases hydratées du ciment. Cependant, il n'existe que 60 de ces installations au

monde dont seulement une dizaine de dernière génération. Il est généralement très difficile d'accéder à ces équipements.

#### 2.4.7 Avantages et inconvénients des différentes méthodes analytiques pour la caractérisation des phases cimentaires

Toutes ces méthodes de caractérisation applicables à des matrices cimentaires peuvent être complémentaires. Certaines sont axées sur la minéralogie comme la DRX, le MEB-EDS et l'ATD-ATG. D'autres renseignent plutôt sur les modes de rétention des métaux et les espèces fixatrices. Le Tableau 2.7 présente les quelques avantages et inconvénients de chacune de ces méthodes pour l'analyse de matrices cimentaires qui découlent de cette revue de littérature.

*Tableau 2.7 : Avantages et inconvénients de divers méthodes analytiques pour l'étude des phases cimentaires*

	<b>Avantages</b>	<b>Inconvénients</b>
ATD-ATG	Précision des températures de transformation	Chevauchement des pics relatifs aux hydrates et autres précipités
MEB-EDS	Image haute résolution à très forts grossissements Microanalyse X	Analyse élémentaire ponctuelle imprécise due à la taille de la poire d'excitation
FTIR	Suivi de l'état de liaison de certaines molécules de l'échantillon	Chevauchement des pics relatifs aux hydrates et autres précipités
DRX	Identification précise des phases bien cristallisées	Hydrates et précipités sont souvent mal cristallisés donc difficilement identifiables
RMN	Suivi de l'évolution de la polymérisation des chaînes silicatées aux seins des CSH	Limitations en nombre d'atomes cibles : Si, Al Coûteux, peu accessible dans le cas des ciments
XANES + EXAFS	Détermination de la coordinence de l'atome cible et de la structure de rétention	Coûteux, peu accessible

## **2.5 Étude du potentiel de fixation des métaux lourds dans les matrices cimentaires**

La principale méthode utilisée pour l'étude de la mobilisation des métaux lourds fixés dans une matrice cimentaire est ce qu'on appelle la lixiviation. De nombreuses normes différentes ont été mises en place pour ce test. Elles varient selon la forme de l'échantillon à lixivier et les conditions de terrain à reproduire. D'autres méthodes plus spécifiques seront aussi présentées.

### **2.5.1 La lixiviation**

La lixiviation est l'extraction par voie liquide d'éléments ou de molécules inorganiques ou organiques contenus ou fixés sur un substrat solide. Elle met en œuvre des mécanismes physiques, chimiques et/ou biologiques. Elle se produit soit sur le terrain par l'exposition du matériau aux eaux d'infiltration soit en laboratoire par la mise en place de tests dynamiques et variés tels que les essais en flacons agités, les essais en colonnes ou en cellules humides.

Le test de lixiviation permet entre autres de vérifier l'efficacité de la stabilisation par des liants hydrauliques de déchets contenant des métaux en comparant les quantités d'éléments mobilisés avant et après inertage dans la matrice cimentaire.

#### ***2.5.1.1 Types de test***

Il existe différents types de tests, différant selon l'intensité de l'altération que subit l'échantillon en question et aussi l'objectif à atteindre. Dans le cas des déchets solidifiés stabilisés, le test le plus fréquemment utilisé est le test en flacons agités en utilisant une table d'agitation, table vibrante ou mélangeur



rotatif. Le solide est broyé et ensuite placé dans un contenant hermétiquement fermé dans un liquide d'extraction avec un rapport liquide sur solide précis. La solution est analysée après quelques heures ou quelques jours d'agitation. Il existe de nombreux protocoles de ce type. Quelques exemples sont résumés dans le Tableau 2.8.

*Tableau 2.8 : Synthèse de différents exemples de conditions de lixiviation en flacons agités normés*

Référence	Echantillon	Extractant L/S en poids	Fréquence de lavage ou renouvellement d'extractant	Agitation durée	Norme
Al-Ansary et Al-Tabbaa, 2004	broyé < 5mm	eau déminéralisée carbonatée à pH 5,6 L/S=10	1 extraction	oui 1h	NRA leaching test UK approved
Benzaazoua et al., 2005	broyé compris entre 2.36 et 9.5 mm	acide sulfurique/ acide nitrique (60 :40) pH 4,2 L/S=20	1 extraction	oui 24h ± 2h	Synthetic Precipitation Leaching Procedure (SPLP), Environmental Protection Agency (USA)
Botta et al., 2004	monolithe cylindrique	eau déionisée L/S=20	1 changement d'eau par jour puis plus espacé, pendant 110 jours	non	UNICEN 8798 norme italienne
Dermatas et Meng, 2003	pulvérisé	acide acétique L/S=20 pH=3	1 extraction	oui 18h ± 2h	Toxicity Characteristic Leaching Procedure (TCLP), Environmental Protection Agency (USA)
Halim et al., 2004	broyé < 2,4mm	acide acétique L/S=20 0,1 à 5,7 M	1 extraction	oui 18h 30 rpm	AS4439.3-1997 Australian Standard
Lange et al., 1997a	broyé	eau déionisé L/S=10	1 extraction	oui 24h	DIN 38 414 norme allemande
Moudliou, 2000	< 125µm	acide nitrique L/S=100 pH 7 et pH 4	2 extractions	oui 2x3h	Availability test AT NEN 7341 procédure hollandaise
Moudliou, 2000	< 4mm	eau déminéralisée L/S=10	3 extractions	oui 3x16h	NFX 31210 norme française

Pour les déchets solidifiés/stabilisés, les tests les plus fréquemment mis en œuvre sont les tests TCLP et SPLP. L'essai TCLP est utilisé pour déterminer la mobilité des analytes autant organiques qu'inorganiques présents dans des rejets liquides, solides ou hétérogènes. Il permet de statuer sur le risque de toxicité des rejets. Un inconvénient de cette méthode a été mis en relief par Poon et Lio (1997). Ils considèrent qu'une seule extraction ne permet pas d'épuiser le potentiel de neutralisation d'un déchet solidifié/stabilisé. Le pH du mélange reste haut et le solide est lixivié de façon négligeable. La même remarque peut être faite pour le test SPLP. Celui-ci possède les mêmes objectifs que le test TCLP mais il a pour principal avantage de mieux simuler les conditions de mise en place des déchets miniers en maintenant le pH du fluide d'extraction à 4,2.

Une autre méthode est celle de la cellule humide (Caruccio, 1967 et 1968 ; Sobek et al. 1978 ; Morin et Hutt, 2000). C'est une chambre offrant un contrôle simple de l'atmosphère, de l'humidité et de la température. Il est donc possible de mimer un environnement climatique sévère auquel le déchet stabilisé pourrait être soumis. Le déchet est lavé de façon hebdomadaire par un liquide d'extraction, souvent à l'eau distillée - déionisée. La solution est caractérisée géochimiquement à chaque fois. On obtient l'évolution du relargage des métaux dans le temps. Une variante plus simple de la cellule humide est la mini cellule d'altération (Cruz et al, 2001). Le matériau est placé dans un Büchner de 10 cm de diamètre où il reste exposé à l'air ambiant. Il est rincé de façon bihebdomadaire.

La méthode d'extraction par Soxhlet est beaucoup moins courante. Elle a été appliquée sur des remblais cimentés en vue d'étudier leur altérabilité (Picquet, 1995 ; Benzaazoua et al., 2004b). Cette méthode consiste en une succession

de cycles de remplissage (imprégnation de l'échantillon) – vidange qui se déroulent de la façon suivante :

- chauffage constant de la solution lixivante (eau distillée) dans un ballon
- condensation de la vapeur résultante grâce à un réfrigérant
- le condensat imprègne progressivement l'échantillon solide placé dans un tube intermédiaire
- vidange du tube une fois rempli, par un système de siphon et le cycle reprend

La solution se trouve ainsi de plus en plus concentrée en éléments mobilisés à partir du solide. L'expérience peut se dérouler avec ou sans contrôle de l'atmosphère.

Les essais en colonnes permettent d'effectuer des essais cinétiques sur de plus grands échantillons et d'évaluer en laboratoire la performance des méthodes de contrôle du DMA. Les essais sont généralement réalisés dans des colonnes (en plexiglas, en PVC ou même en verre) ayant un diamètre variant de 5 à 60 cm et une hauteur comprise entre 60 à 600 cm. Les essais en colonne permettent de simuler les conditions *in situ* en plaçant les matériaux dans des colonnes au laboratoire suivant leur stratigraphie observée sur le terrain. Par la suite, on soumet les colonnes à des cycles de mouillage et de drainage. La colonne peut être instrumentée de piézomètres, de sondes mesurant la teneur en eau et les succions, de thermistances, ou de tout autre instrument permettant de mesurer les caractéristiques des matériaux en place, et ce, à différents niveaux dans la colonne (Villeneuve, 2004).

L'ensemble de ces tests peut être classé par ordre d'agressivité croissante sur le solide : colonne < cellule d'humidité < mini cellule d'altération < flacon agité < Soxhlet modifié (Villeneuve, 2004). Les tests en flacons agités et le test de Soxhlet sont des tests réalisés sur un système fermé alors que les trois autres

sont réalisés sur des systèmes ouverts (lavages et récupération de lixiviats). Il faut sélectionner le test le plus adapté aux conditions auxquelles sera soumis le déchet stabilisé une fois mis en place. Dans le cas de remblais miniers, on a choisi d'utiliser la lixiviation en mini-colonne drainée. En effet, un chantier remblayé représente un système ouvert. Il est en interaction avec les eaux souterraines. Les tests sur système fermé sont exclus. De plus, l'agressivité des eaux souterraines est peu importante. Ainsi les tests en colonne semblent les plus appropriées.

D'autres types d'extraction solide/liquide existent dans lesquelles on ajoute dans le liquide d'extraction des agents permettant de favoriser la mobilisation des métaux. Chatain et al. (2005) ont réalisés des extractions d'arsenic d'un sol minier. En ajoutant de l'ascorbate de sodium ou du borohydrure de sodium qui sont des réducteurs, la quantité d'arsenic extraite augmente.

Lors de ces types de lixiviation, les phénomènes mis en jeu entre le solide et le fluide d'extraction sont nombreux (Figure 2.19). Les éléments dans le solide sont mobilisés par diffusion et convection. À l'interface, les réactions de surface ont lieu : dissolution, précipitation, adsorption, etc. Dans le liquide, les concentrations élémentaires sont influencées par la diffusion et les cycles de renouvellement du liquide.

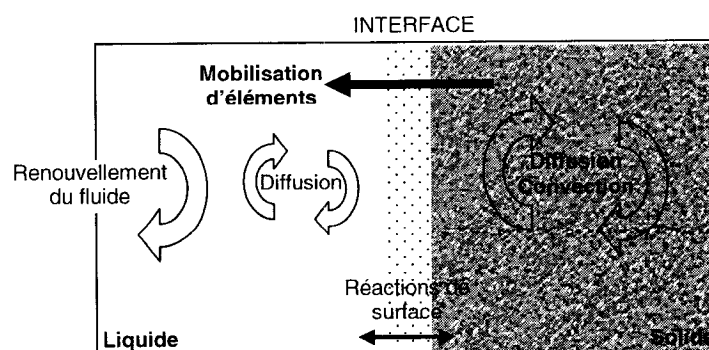


Figure 2.19 : Schéma montrant les principaux mécanismes de lixiviation à l'interface solide-liquide d'extraction

### *2.5.1.2 Lixiviation de matrices cimentaires*

Lors de la mise en contact d'une pâte de ciment avec de l'eau, c'est-à-dire lors d'une lixiviation relativement acide par rapport à l'alcalinité produite par le ciment, un processus de dissolution et de relargage des hydrates est enclenché, avec des effets tampon de moins en moins alcalins. Ce processus comprend trois étapes (cas de mortiers/bétons) (Neall, 1980) :

- Dissolution et relargage rapide des hydroxydes NaOH et KOH. Le pH de l'eau interstitielle passe de 13,5 à 12,5.
- Dissolution de la portlandite, premier hydrate qui joue le rôle de neutralisant, car sa dissolution produit des  $\text{OH}^-$ . Début de dissolution des silicates et aluminates avec départ préférentiel du calcium (dissolution incongruente) dite décalcification. Le pH tombe à 11.
- Enfin, dissolution congruente des C-S-H. Pour des acidifications importantes, le pH peut descendre en dessous de 9, domaine où aucun hydrate basique n'est stable. Il persiste alors du gypse et des hydroxydes de silicium et d'aluminium, qui constituent un gel.

La lixiviation conduit à des pertes de masse et d'alcalinité attribuables à la dissolution de la portlandite et à la décalcification des autres hydrates. Cependant, le mécanisme auto-régulateur de la matrice cimentaire, lié au fort pouvoir basique (effet tampon) des hydrates, lui donne une résistance, qui assure une certaine durabilité du matériau.

### *Effet de la carbonatation*

Le comportement à la lixiviation d'un matériau qui a subi la carbonatation est différent de celui qui en a été préservé. En effet, plusieurs indiquent que, dans

le cas de lixiviation de bloc solide, lorsque un matériel cimenté contenant des métaux lourds tels que Cu, Cd, Cr, Pb et Zn, est carbonaté, les métaux sont relargués en quantité moins importante que les matériaux non carbonatés (Lange et al., 1997b ; Gervais, 1999 ; Van Gerven et al., 2003). En effet, la couche carbonatée à la surface du bloc empêche le liquide d'extraction d'atteindre et de mobiliser les métaux. Par contre, lorsque ce même matériau est broyé, on observe que les métaux sont mobilisés de façon plus importante lorsqu'il y a eu carbonatation (Yu et al., 2005). La carbonatation a probablement transformé les CSH et les phases AFt qui avaient fixé des métaux. Le phénomène de carbonatation peut aussi se dérouler durant le test de lixiviation.

#### *2.5.1.3 Métaux en milieux cimentaires et leur mobilisation*

Les métaux agissent sur la cinétique d'hydratation. Selon leur affinité pour certaines phases cimentaires, ils accélèrent ou retardent l'hydratation. Le Tableau 2.9 résume les actions de principaux métaux lourds sur l'hydratation, leur spéciation ou leur mode de fixation dans la matrice cimentaire. Les retards d'hydratation sont principalement dus à la précipitation d'hydroxydes métalliques à la surface des grains anhydres qui les empêchent de s'hydrater (Halim et al., 2004). Cette observation a aussi été faite par Diet et al (1998) dans des boues de traitement riches en zinc et en chrome solidifiées/stabilisées avec du ciment Portland.

Imyim (2000) a comparé plusieurs tests de lixiviation afin de caractériser différentes formulations de mortiers. Il a mélangé du sable, de l'eau, des oxydes de plomb, du chlorure de sodium à des liants CPA (Ciment Portland Artificiel) ou CPJ (Ciment Portland composés). À l'aide de différentes méthodes, il a mesuré l'évolution de la concentration des éléments lixiviés en

fonction du pH et du ratio L/S (liquide sur solide). Il a montré ainsi que la solubilisation du plomb dépend surtout du pH et qu'au contraire les chlorures sont lixiviés de la même façon quelque soit le pH. Par contre, quand le ratio L/S augmente, la quantité de chlorures en solution augmente aussi.

*Tableau 2.9 : Caractéristiques et spéciation des principaux métaux lourds dans une matrice cimentaire synthétisées d'après Moulin (1999), Imyim (2000), Li et al. (2001) Halim et al. (2004)*

	Degré d'oxydation	Effets sur l'hydratation	Précipités possibles	Adsorption sur les silicates	Incorporation dans les C-S-H
Pb	2+, 4+	retard	sulfates, PbO, Pb(OH) <sub>2</sub> Pb(OH) <sub>3</sub> <sup>-</sup> silicates de Pb	[Pb <sub>6</sub> O(OH) <sub>6</sub> ] <sup>4+</sup>	liaison Si-O-Pb
Zn	2+	arrêt par ZnO retard à la formation de portlandite	Zn(OH) <sub>2</sub> <sup>2-</sup> Zn(OH) <sub>4</sub> <sup>2-</sup> adsorbé en bordure des phases Afm CaZn <sub>2</sub> (OH) <sub>6</sub> .2H <sub>2</sub> O	pas d'adsorption à pH élevé	liaison Si-O-Zn substitution SiO <sub>4</sub> <sup>4-</sup> → ZnO <sub>4</sub> <sup>6-</sup>
Cr	3+, 6+	accélération de la prise	Cr(OH) <sub>3</sub> en milieu basique Ca <sub>2</sub> CrO <sub>5</sub> .3H <sub>2</sub> O		substitutions SiO <sub>4</sub> <sup>4-</sup> → CrO <sub>4</sub> <sup>5-</sup> Si <sup>4+</sup> , Ca <sup>2+</sup> → Cr <sup>2+</sup>
Cd	2+		CdO Cd(OH) <sub>2</sub> CaCd(OH) <sub>4</sub>		
As	3+, 5+, 3-	augmentation de la prise	substitution des arsénates avec les sulfates de l'ettringite		
Cu	1+, 2+	retard d'hydratation	Cu(OH) <sub>2</sub>		

Moudliou (2000) a étudié les métaux en traces dans les ciments. Il a développé son propre dispositif de lixiviation dérivé du Soxhlet permettant de lixivier les métaux présents dans les ciments en très faibles concentrations. Il observe que la résistance à la mobilisation des métaux est plus développée dans les pâtes de ciments additionnées de laitiers ou de cendres volantes car il y a formation d'un réseau cimentaire de C-S-H complémentaire, qui se superpose à celui issu de l'hydratation du clinker. Les métaux en traces, en particulier les métaux divalents tels que le cuivre, le zinc, le plomb et le nickel, sont principalement retenus dans les hydrates d'où la faible mobilisation.

La performance environnementale à long terme du remblai minier en pâte cimentée, en ce qui concerne la stabilisation des métaux, n'est pas encore clairement démontrée. Les prochains travaux devraient être orientés sur les facteurs limitant ou contrôlant la mobilité des métaux provenant du remblai en pâte. Kwong, (2004) a identifié que la spécificité des liants hydrauliques pour limiter la lixiviation des métaux dépend principalement de la composition chimique et des phases minérales présentes dans les résidus. La caractérisation détaillée des résidus devient donc essentielle, afin de sélectionner l'agent hydraulique le plus adéquat pour assurer la stabilité chimique à court et moyen termes des remblais en pâte sur les sites miniers.

Benzaazoua et al. (2004b) ont incorporé un résidu minier contenant de l'arsénopyrite dans différentes recettes de RMPC. Les tests de lixiviation en flacons agités ont montré que la quantité d'arsenic dans le lixiviat est faible par rapport à la quantité initiale présente dans le résidu. L'arsenic précipite sous forme d'arséniates calciques. Des tests d'extraction de type Soxhlet ont montré que l'incorporation du résidu minier dans un RMPC à 5% de liant permet de réduire de 75% la quantité d'arsenic mobilisée par rapport au résidu testé seul. Cette observation est valable pour les remblais à liant à base de chaux, de ciment Portland ordinaire, de laitier de haut fourneau ou de ciment alumineux.

De même, Benzaazoua et al. (2005) ont réalisés des tests SPLP (Synthetic Precipitation Leaching Procedure) sur des RMPC contenant des boues de traitement et un résidu sulfureux. Le solide est mélangé à un rapport L/S de 20 avec une solution d'acide nitrique et d'acide sulfurique (40:60) à un pH de 4,2. Le mélange est agité 24h par culbutage. Les résultats indiquent que la présence de liant minimise la mobilisation du zinc et du magnésium par rapport à une référence (résidu non cimenté) jusqu'à des teneurs jugées acceptables par rapport à la législation en vigueur pour les eaux de surface.



Par ailleurs, Kwong (2004) a effectué des travaux sur la durabilité de deux remblais miniers. Le premier remblai contenait un rejet de concentrateur riche en arsenic et de granulométrie fine, alors que le second contenait un rejet riche en sulfure et de granulométrie grossière. Du ciment Portland et un mélange de ciment Portland (30 %) et de laitier (70 %) ont été utilisés pour préparer le remblai, avec une concentration totale de 8 % de liant. Lors des essais de lixiviation, la désintégration du remblai en pâte est survenue pour les deux types de résidus miniers, et ce, même si les résultats de résistance en compression uniaxiale des remblais en pâte variaient entre 0,14 et 1,79 MPa, après 28 jours de cure. La déficience apparente de durabilité des remblais étudiés met en doute la capacité de celui-ci pour une application en opération souterraine (Kwong, 2004). Pour les résidus riches en arsenic, le ciment Portland a diminué la concentration d'arsenic lixivié à court terme mais, avec le temps de cure, la concentration d'arsenic libéré a augmenté, et ce, indépendamment du type de liant. Dans le cas du résidu riche en sulfures, le ciment Portland a davantage restreint l'oxydation des sulfures à court terme que dans le cas du mélange ciment et laitier. Toutefois, après 15 semaines de cure, l'oxydation des sulfures a progressé au même rythme, et ce, pour les deux liants. L'effet d'atténuation initial résulte probablement de l'apport d'alcalinité provenant du ciment Portland. Toutefois, il faut souligner que les conditions de ces essais sont extrêmes, et qu'elles ne représentent pas des conditions usuelles de terrain.

### 2.5.2 Dissolution sélective

La dissolution sélective permet de dissoudre une phase particulière contenue dans un composite quelconque afin d'étudier dans un premier temps sa

résistance à l'altération et dans un deuxième temps les espèces qui peuvent s'y trouver associées.

Li et al. (2001) ont utilisé une méthode permettant de dissoudre totalement un solide mais de façon séquentielle pour déterminer à quel type de phase se lient les métaux dans une boue d'une usine de traitement des eaux solidifiée/stabilisée avec des liants hydrauliques (ciment Portland et cendres volantes). À l'aide de différentes solutions d'extraction, les auteurs ont extraits en ordre successif la fraction échangeable (1), la fraction liée aux carbonates ou adsorbée spécifiquement (2), la fraction liée aux oxydes de fer manganèse (3) et enfin la fraction liée aux sulfures et à la matière organique (4). Le solide résiduel est digéré par un mélange d'acides (5). La concentration en métaux de chaque solution extraite est déterminée à l'ICP-AES. Les résultats sont présentés dans le Tableau 2.10.

*Tableau 2.10 : Résultat de l'extraction séquentielle sur une boue d'usine de traitement des eaux solidifiées/stabilisées (Li et al 2001)*

Échantillon	Étape d'extraction	Pourcentage d'élément extrait à chaque étape		
		Zn	Cu	Pb
OPC	Fraction 1	Nd	1.70	0.10
	Fraction 2	28.7	17.9	5.80
	Fraction 3	64.7	62.6	55.8
	Fraction 4	2.00	9.50	6.50
	Fraction 5	4.70	8.20	31.8
OPC-FA (8:2)	Fraction 1	Nd	2.00	0.50
	Fraction 2	63.5	30.8	8.6
	Fraction 3	31.1	48.2	52.0
	Fraction 4	0.60	9.80	7.00
	Fraction 5	4.70	9.40	32.0

Nd : non détecté

On y observe que, dans les mélanges à ciment Portland pur, le zinc, le cuivre et le plomb sont majoritairement liés aux oxydes de fer et de manganèse

(fraction 3). Dans les mélanges avec des cendres volantes (OPC-FA), la proportion de métaux liés aux carbonates ou adsorbés spécifiquement (fraction 2) est plus importante pour le zinc. On observe de même que, contrairement à ce qu'affirmait Moudliou (2000), l'ajout de cendres volantes dans le mélange augmente la lixivibilité du zinc. L'auteur stipule que ceci est probablement dû à la spécificité des liquides d'extraction utilisés dans chaque méthode.

Glass et Buenfeld (1999) ont développé une méthode similaire pour permettre l'identification, la quantification et l'état des phases cimentaires dans un solide. Elle se base sur la stabilité des phases cimentaires hydratées en fonction du pH (Figure 2.20). On peut y observer que les principaux hydrates de ciments ne sont stables que pour des pH supérieurs à 9. La portlandite est le minéral le plus instable lorsque le milieu s'acidifie ; il se dissoudra en premier.

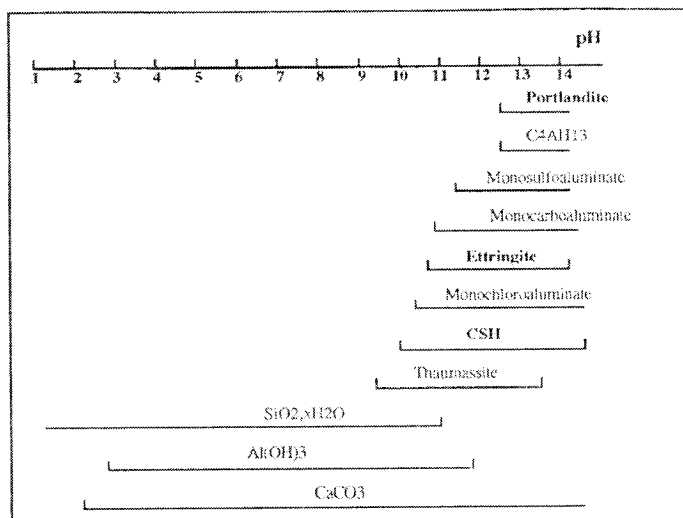


Figure 2.20 : Stabilité de quelques hydrates en fonction du pH (d'après Benzaazoua 1996)

Dans le procédé de Glass et Buenfeld (1999), le solide réduit en poudre est mélangé avec de l'acide nitrique à différentes concentrations. Le pH est mesuré en fonction de la quantité d'acide ajoutée.

Les paliers que montre la Figure 2.21, correspondent à la disparition progressive des hydrates l'un à la suite de l'autre lorsque le pH diminue. Il est donc possible d'identifier les hydrates présents dans le solide et de déduire la proportion de chaque phase cimentaire en le calculant à partir de la quantité d'acide ajoutée. Cette méthode a permis de comparer les résistances à l'ajout d'acide de différents liants hydrauliques (Glass et Buenfeld, 2000). Il a été mis en évidence la plus faible résistance à l'attaque acide des liants à base de laitier et des cendres volantes.

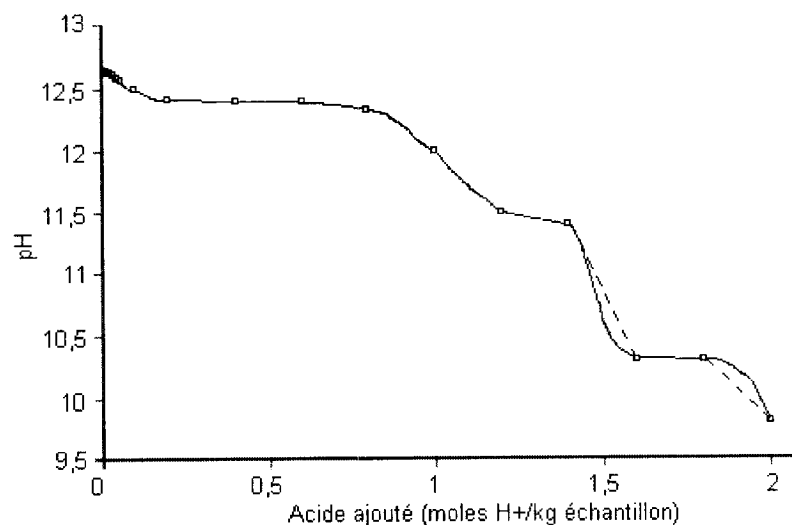


Figure 2.21 : pH en fonction de la quantité d'acide ajouté à des échantillons de ciment Portland hydraté (Glass et Buenfeld 1999)

### 2.5.3 Les isothermes de rétention des métaux (Moulin, 1999)

Une isotherme de rétention permet de relier la quantité d'un élément métallique donné retenu par unité de masse de solide par rapport à la concentration de l'élément métallique à l'équilibre en solution. L'objectif est de mettre en évidence le mode de rétention des éléments métalliques.

Pour les phases cimentaires anhydres, l'affinité par rapport à un métal définit la vitesse d'hydratation de cette phase en présence de ce métal. Plus l'affinité sera grande, plus le retard à l'hydratation sera important. Lorsque la phase cimentaire est hydratée, la même situation se présente. Si le métal a une grande affinité, il sera retenu soit par adsorption de surface, soit en substitution dans la phase cimentaire. S'il n'a pas d'affinité, il précipite à condition que sa concentration dépasse son seuil de solubilité. Au contraire, s'il est présent en trop faible concentration dans la solution, il reste en solution. Ce sont les quatre modes de rétention que l'on peut mettre en évidence à l'aide des isothermes de rétention.

Dans son étude, Moulin (1999) a mis en contact des phases cimentaires anhydres ( $C_3A$ ,  $C_4AF$  et  $C_3S$ ) et des phases hydratées (CSH et  $C_3AH_6$ ) avec une eau de chaux enrichie avec un sel métallique (plomb, cuivre, zinc ou chrome). Lorsque l'équilibre entre solide et liquide est atteint, les mélanges sont centrifugés et les surnageants analysés. On obtient des courbes reflétant la quantité métallique retenue en fonction de la concentration métallique à l'équilibre dans la solution. Dans cette étude, l'auteur montre que le plomb sous forme  $Pb(OH)_3$  a une forte affinité pour les phases ferriques et silicatées mais que cette affinité était faible pour les phases alumineuses (Figure 2.22). Le cuivre se comporte de la même façon que le plomb envers les silicates de calcium. La présence de cuivre bloque l'hydratation de  $C_3S$ , vraisemblablement par la précipitation de  $Cu(OH)_2$  à la surface des grains anhydres. Le cuivre présente une faible affinité pour les aluminates et une plus forte affinité pour la phase ferrique  $C_4AF$  (Figure 2.23). Pour ce qui est du zinc, il présente une forte affinité pour  $C_3S$  hydraté et non hydraté. Il est probable qu'il s'adsorbe sur les CSH ou se substitue dans son réseau. En présence de phase alumineuse, le zinc précipite soit sous forme d'hydroxyde, soit sous forme d'hydrozincate de calcium ( $CaZn_2(OH)_6 \cdot 2H_2O$ ).

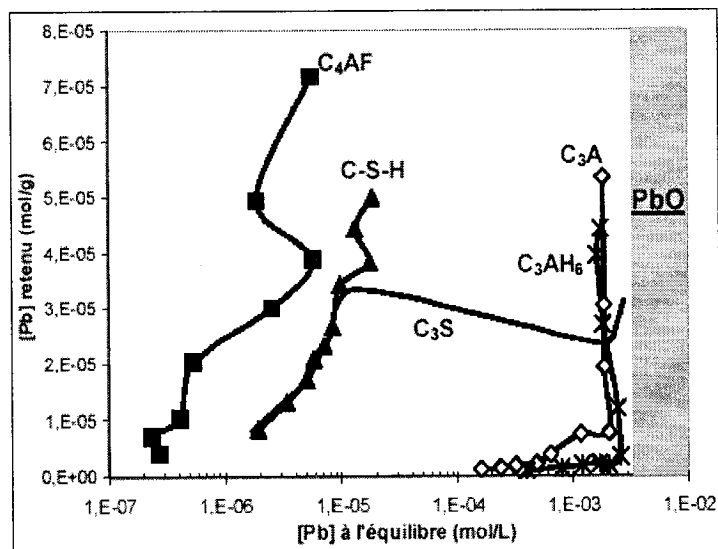


Figure 2.22 : Isothermes de rétention du plomb en présence des principales phases anhydres et hydratées (Moulin, 1999)

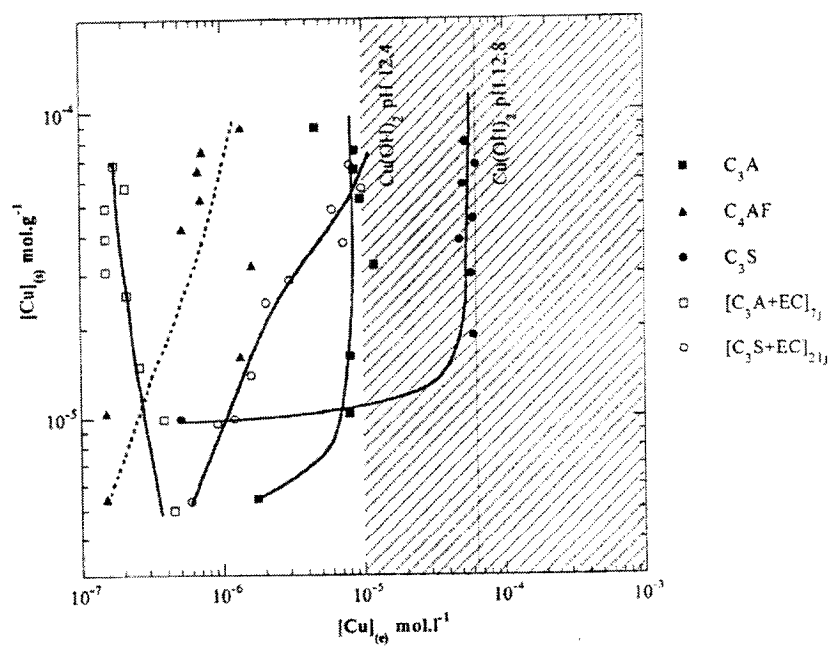


Figure 2.23 : Isothermes de rétention du cuivre en présence des principales phases anhydres et hydratées (Moulin, 1999)

## 2.5.4 Quelques avantages et inconvénients des méthodes d'études de la mobilisation des métaux dans les matrices cimentaires

Les méthodes de lixiviation, de dissolution sélective et d'isothermes de rétention présentent des avantages et inconvénients lors de leur mise en œuvre ou de leur interprétation. Ils sont synthétisés dans le Tableau 2.11. Les méthodes de lixiviation en flacons agités sont simples et peu coûteuses mais ne reflètent pas du tout les conditions réelles de stockage des matériaux solidifiés/stabilisés. Les autres dispositifs s'en rapprochent plus mais diffèrent par leur agressivité sur le solide. Une méthode assez récente et à développer est celle de la dissolution sélective pour l'étude des matériaux solidifiés/stabilisés. Elle permet l'identification des phases cimentaires présentes et de celles qui retiennent potentiellement les métaux. La mise en œuvre d'isothermes de rétention (Moulin, 1999) est une méthode très efficace pour déterminer l'affinité des métaux pour certaines phases cimentaires.

*Tableau 2.11 : Avantage et inconvénients des méthodes d'étude du relargage des métaux par les matrices cimentaires*

	<b>Avantages</b>	<b>Inconvénients</b>
Lixiviation	méthode en flacons agités simple, normalisée et peu coûteuse	<ul style="list-style-type: none"> <li>- difficile de prendre en compte les phénomènes de reprécipitation</li> <li>- système fermé peu représentatif</li> <li>- peu d'informations, interprétation complexe</li> </ul>
Dissolution sélective 1 Li et al. 2001 2 Glass et Buenfeld 1999	1+2 : détermination précise des phases fixant les métaux 2 : possibilité de quantifier les hydrates principaux	1 : mise en œuvre complexe du fait de la multiplicité des solutions et des techniques d'extraction, irréaliste dans un contexte naturel 2 : précipitation secondaire et dissolution incongruente qui complique l'interprétation
Isotherme de rétention	détermination du mode de rétention des métaux	complexe à mettre en œuvre pour éviter la carbonatation

## **2.6 Bilan de la revue de littérature et son impact dans la réalisation de cette recherche**

Les modes d'hydratation des mortiers/ bétons et du remblai minier en pâte cimenté sont similaires par rapport aux minéraux mis en jeu. Le remblai en pâte possède une résistance mécanique plus faible que celle des mortiers bétons. Ces deux matériaux peuvent être sujets à la carbonatation qui peut augmenter la résistance mécanique et la rétention des éléments métalliques. De même, l'attaque sulfatique peut avoir lieu dans ces deux matériaux. Les métaux présents dans les déchets à solidifier/stabiliser influent sur l'hydratation des ciments utilisés. Les conséquences de cet effet se répercutent aussi bien au niveau minéralogique (spéciation de métaux) qu'au niveau de la résistance mécanique. En effet, certains des ions métalliques se substituent dans la structure atomique des phases cimentaires, ce qui déstabilise le réseau cristallin et se traduit souvent par une plus grande altérabilité de la phase. Des précipités métalliques se déposent sur les grains de ciment anhydres et en général freinent leur hydratation. Malgré ce retard d'hydratation, la présence de métaux peut induire une meilleure résistance du matériau après curage, peut être par la précipitation d'espèces métalliques contribuant à la cohésion.

Les méthodes analytiques existantes permettent plus ou moins aisément de mettre en évidence la minéralogie des matrices cimentaires et la spéciation des métaux. Ces méthodes sont surtout de types spectroscopiques. La microscopie électronique à balayage est actuellement la méthode la plus employée pour la caractérisation de matrices cimentaires et la détermination de la spéciation des métaux retenus dans ces matrices. La diffractométrie des rayons X et l'analyse thermogravimétrique sont des méthodes analytiques précises qui renseignent sur la minéralogie. Enfin le FTIR informe sur l'état de liaison des molécules au sein d'un échantillon. La réunion de ces quatre



méthodes analytiques permet d'avoir une vision plus complète de l'évolution de la minéralogie dans un solide à matrice cimentaire. La méthode la plus pointue dans le domaine de l'analyse de ces matrices est la spectrométrie d'absorption de rayons X, mais elle reste une méthode peu accessible.

Les méthodes d'étude de la mobilisation des métaux à partir d'une matrice cimentaire sont nombreuses et très variées quant aux conditions d'extraction. Elles ne donnent toutefois pas les mêmes quantités et types d'informations sur les conditions de rétention des métaux. Du fait du grand nombre de tests existants, il est nécessaire d'appliquer le test correspondant aux conditions naturelles de lixiviation du déchet stabilisé une fois mis en place. Dans cette étude, une lixiviation en colonne percolée sera utilisée, un système ouvert, qui simulera assez bien un RMPC mis en place dans un chantier souterrain.

Afin de mener à bien ce projet, cette revue de littérature devait atteindre plusieurs objectifs. Tout d'abord, les mécanismes de l'hydratation du ciment Portland dans des matériaux de type mortiers/bétons ont été étudiés afin de pouvoir appréhender les mécanismes possibles pour les RMPC. Ensuite, cette revue a permis de synthétiser les données nécessaires à l'interprétation des résultats des différentes méthodes analytiques mis en œuvre. Enfin, elle a permis de rassembler les principales méthodes d'étude de la mobilisation des métaux à partir de matrices cimentaires afin de sélectionner celle qui simulerait au mieux les conditions de mise en place d'un RMPC dans un chantier souterrain.

## **Chapitre 3**

### **Matériel et méthodes**

L'objectif de ce travail est de mieux comprendre le phénomène d'hydratation des RMPC et d'observer son comportement à la lixiviation. Pour cela, des RMPC simulés ont été produits et caractérisés quant à leurs propriétés mécaniques, leur minéralogie et leur comportement à la lixiviation. Dans ce chapitre, on présente les caractéristiques des différents constituants des RMPC simulés, la fabrication des mélanges et les méthodes d'analyse des pâtes une fois curées.

#### **3.1 Constituants du remblai**

Les différentes recettes de RMPC sont composées de résidus miniers simulés soit par de la silice soit par de la pyrite pures, d'un liant et d'une eau de mélange sulfatée. Préalablement à la fabrication des mélanges, les résidus simulés et les liants ont été caractérisés.

##### **3.1.1 Les résidus miniers simulés**

Le résidu minier sera remplacé par des poudres de minéraux purs, soit du quartz (silice pure), soit de la pyrite, afin de limiter les variables du problème et de pouvoir mettre en oeuvre la méthode de caractérisation envisagée. Le quartz est considéré comme un matériau chimiquement inerte. Il servira de référence par rapport à la pyrite qui peut posséder une certaine réactivité.

Le résidu est le constituant majoritaire d'un RMPC. Lors d'une analyse, le signal du résidu peut masquer le signal des phases cimentaires. Pour obtenir une analyse des phases cimentaires seules, elles doivent être séparées du résidu. La séparation envisagée dans cette étude sera faite par tamisage dans cette étude, les phases cimentaires ayant une granulométrie très fine (inférieure à 20  $\mu\text{m}$ ). Ainsi, les résidus utilisés auront une granulométrie comprise entre 106 et 32  $\mu\text{m}$ , correspondant à la granulométrie d'un résidu minier moyen dont on aurait supprimé les fines. Un tamisage à 25  $\mu\text{m}$  permettra de séparer de façon optimale le résidu des phases cimentaires.

### *Quartz*

La poudre de silice a été fournie par l'entreprise Opta Minerals où elle est désignée sous le nom de commerce F-110 ou Barco 110. La granulométrie de cette poudre a été réduite et calibrée entre 32 et 106  $\mu\text{m}$  par des broyages et des tamisages alternés successivement. Pour être plus précisément dans cette classe granulométrique, la poudre a finalement subi deux tamisages humides.

L'analyse au granulomètre laser a permis d'estimer que seuls 2,45 % volumique de la poudre restent inférieurs à 30  $\mu\text{m}$  (Figure 3.1). La granulométrie de ce quartz peut être comparée à celle d'un résidu moyen, calculés à partir des granulométries des résidus de 11 mines différentes, auquel on aurait enlevé les fines (<32 $\mu\text{m}$ ). À l'aide du pycnomètre à hélium, la masse volumique de la poudre de silice a été établie à une valeur de 2,67, ce qui est très proche d'une densité de quartz pur ( $d=2,65$ ). L'analyse élémentaire (ICP-AES) de la silice après fusion au peroxyde et digestion à l'acide a révélé la pureté de la silice à 99 % en poids. Le pourcentage d'impuretés est principalement composé de 0,1 % d'aluminium, de 0,35 % de fer et de 0,27 % de soufre total.

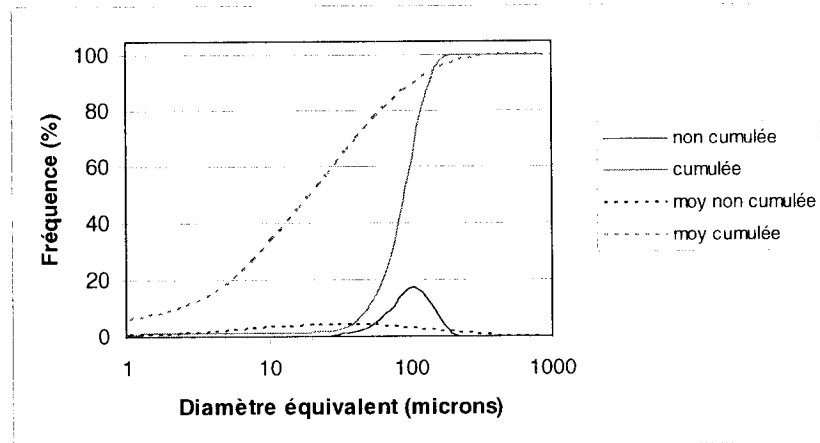


Figure 3.1 : Courbes granulométriques du quartz pur utilisé pour les mélanges de RMPC et d'un résidu moyen (moy), moyenne de 11 mines

### *Pyrite et sulfates initiaux*

Pour ce qui est de la pyrite, elle a été fournie par l'entreprise Minérobéc. Elle provient du site de Saint Joseph de Cléricky (Abitibi-Témiscamingue, Qc). Se présentant sous forme de cristaux de taille millimétrique, de nombreux broyages et tamisages ont été nécessaires pour ramener leur taille dans la fraction granulométrique ciblée à 32-106  $\mu\text{m}$ .

De même que pour la silice, la précision de la granulométrie de la fraction a été améliorée par deux tamisages humides. L'analyse au granulomètre laser (Figure 3.2) a permis d'estimer la proportion de fines inférieures à 30  $\mu\text{m}$  à 2,40 % volumique. À l'aide du pycnomètre à hélium, la densité de cette poudre de pyrite a été évaluée à 4,97, ce qui est très proche de la valeur de la densité de la pyrite pure ( $d=4,99$ ). L'analyse chimique élémentaire a révélé des impuretés de sodium, de bore et de zinc, certainement sous forme de sphalérite. La composition minéralogique exacte de la poudre de pyrite a été déterminée au Diffractomètre à Rayons X (DRX). La poudre de pyrite est estimée à 100%

pure. Sachant que le DRX réalise des quantifications au dixième de pourcent près, il est probable que la sphalérite soit présente en très faible quantité.

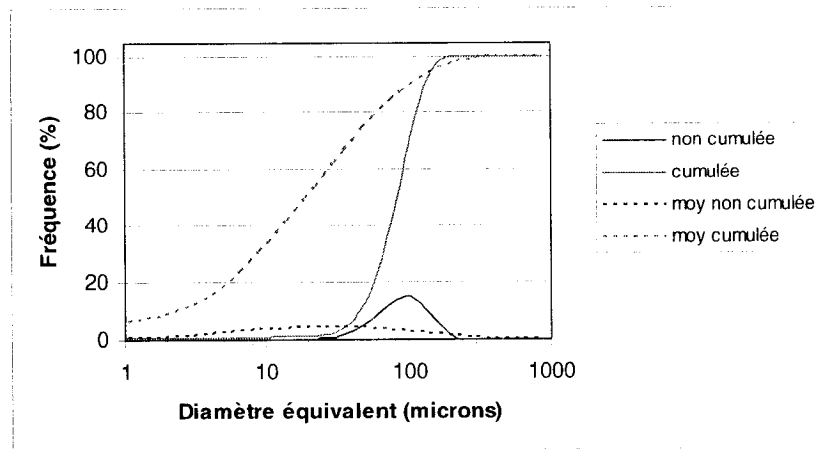


Figure 3.2 : Courbes granulométriques de la pyrite pure utilisée pour les mélanges de RMPC et d'un résidu moyen (moy), moyenne de 11 mines

L'un des objectifs de cette étude est de caractériser l'influence de la présence de sulfates dans différentes recettes de remblai. Or une certaine quantité de sulfates se retrouve inévitablement à la surface des grains de pyrite du fait d'une oxydation antérieure naturelle. Il fallait donc essayer d'estimer la quantité de sulfates déjà présente avant les mélanges de remblai. Pour cela, 50 g de poudre de pyrite ont été ajoutés à 500 ml d'eau déminéralisée. Le mélange a été agité pendant 1 h et le liquide filtré analysé à l'ICP-AES. La quantité de sulfates présente en surface dans ces 50 g de pyrite est de 87,5 mg. Le même test a été réalisé en remplaçant l'eau par une solution de HCl à 3 mol/l. Ce deuxième test étant légèrement plus agressif, la quantité de sulfates récupérée pour 50 g de pyrite est de 100 mg. Ainsi, pour 510 g de pyrite, quantité qui sera utilisée dans les mélanges de remblai, la quantité de sulfates lixiviables peut donc atteindre 1,020 g. Par conséquent, la pyrite contient déjà à sa surface une quantité de sulfates équivalente à celle que l'on voudrait ajouter par l'intermédiaire des eaux de mélange titrant à 3 g/l et 10 g/l de sulfates.

### *Lavage de la pyrite*

Pour pouvoir étudier l'effet de la teneur en sulfates sur les diverses propriétés des RMPC, il faut que les quantités de sulfates présentes dans les mélanges soient identiques pour les pâtes à base de pyrite et celle à base de quartz. La pyrite doit donc subir un lavage avant d'être utilisée dans les mélanges de RMPC. Pendant deux heures, 4 kg de pyrite de granulométrie comprise entre 106 et 32  $\mu\text{m}$  ont été agités dans 10 l d'eau déionisée additionnée de 50 ml d'HCl concentré (15,9 mol/l). Ensuite, la solution d'HCl est remplacée par de l'eau déionisée. Le mélange est à nouveau agité deux heures au bout desquelles l'eau est remplacée. La pyrite reste sous eau jusqu'à son utilisation afin de limiter son oxydation. Afin de tester l'efficacité de cette méthode à éliminer les sulfates, un prélèvement de 20g de pyrite a été fait à la fin de la réalisation des mélanges afin de mesurer la quantité de sulfates résiduelle. Cet échantillon est agité pendant 1h dans 200 ml d'eau déionisée. La quantité de sulfates résiduelle lixiviée sur l'échantillon témoin est déterminée par ICP-AES (Tableau 3.1). Ce protocole a été réalisé par trois fois pour laver les 12 kg de pyrite nécessaire à la confection des 24 mélanges de RMPC à base de pyrite.

*Tableau 3.1 : Quantité de sulfates résiduelle extraite de la pyrite après chacun des trois lavages*

<b>Quantité de sulfates (mg/kg de pyrite)</b>	
<b>Test 1</b>	106
<b>Test 2</b>	126,5
<b>Test 3</b>	112,5

Il reste en moyenne 115 mg de sulfates lixiviables par kilo de pyrite. Cette quantité de sulfates restante est presque négligeable par rapport à la quantité présente initialement à la surface de la pyrite. Après chacun de ces trois

lavages, la teneur en eau de la pyrite est mesurée à deux reprises. La moyenne des 6 mesures effectuées est de 15,82 %. Cette valeur sera utilisée pour déterminer la quantité d'eau à ajouter pour se conformer à la recette du remblai visée.

### 3.1.2 Les liants

Les liants utilisés dans cette étude sont parmi ceux qui sont les plus couramment utilisés dans l'industrie pour la fabrication des RMPC à savoir le ciment Portland (CP10) et le laitier de haut fourneau (« blast furnace slag »). Le ciment Portland CP10, appelé actuellement General Use ou GU, a été fourni par Lafarge Amérique du Nord. La masse volumique des grains a été mesurée au pycnomètre à hélium. Elle est de 3,12 g/cm<sup>3</sup>. Les analyses élémentaires déterminées par ICP-AES montrent une composition à 42 % de calcium, 2,5 % d'aluminium, 1,65 % de soufre sous forme de sulfates, 1,5 % de fer, 1,39 % de magnésium et 12 % en silice (Tableau 3.2). Si la majorité des éléments a pu être analysé après une digestion à l'acide, la quantité de silice présente a nécessité au préalable une fusion au peroxyde. De plus amples détails sur la méthode se trouve dans Potts (1987).

Tableau 3.2 : Analyse élémentaire des liants CP10 et laitier (%poids)

%	Al	B	Ba	Ca	Cu	Fe	Mg	Mn	Na	P	S	Ti	Si	Zn
	± 6 %	± 6 %	± 6 %	± 6 %	± 6 %	± 6 %	± 6 %	± 6 %	± 6 %	± 6 %	± 6 %	± 6 %	± 3 %	± 6 %
<b>Laitier</b>	5,71	0,366	0,085	26,8	0,000	0,358	6,67	0,555	0,525	0,000	1,35	0,309	16	0,001
<b>CP10</b>	2,54	0,476	0,009	42,4	0,010	1,50	1,39	0,039	0,610	0,104	1,65	0,125	12	0,034

Le laitier de haut fourneau a également été fourni par Lafarge Amérique du Nord. La masse volumique des grains a été mesurée au pycnomètre à hélium. Elle est de 2,92 g/cm<sup>3</sup>. Les analyses élémentaires à l'ICP-AES (Tableau 3.2)

montre une composition à 26 % de calcium, 5,7 % d'aluminium, 1,35 % de soufre sous forme de sulfates, 0,35 % de fer, 6,7 % de magnésium et le reste en silice. Il est à noter que le laitier contient plus de silice et plus de magnésium que le CP10. La quantité de calcium est donc relativement moindre, ce qui explique sa meilleure résistance au phénomène d'attaque sulfatique.

Le liant composé utilisé dans cette étude est à proportion 80% laitier et 20% CP10.

### 3.1.3 Eau de mélange

Pour obtenir le rapport eau/ciment visé (Tableau 3.3), il faut ajouter au mélange une certaine quantité d'eau déionisée pure ou chargée en sulfates, cuivre et zinc selon le mélange. La source du cuivre était le sulfate de cuivre pentahydraté ( $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ) alors que pour le zinc, c'est le sulfate de zinc heptahydraté ( $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ) qui a été utilisé. Pour atteindre la concentration en sulfates voulue, on complète avec du sulfate ferreux heptahydraté ( $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ). Tous ces produits sont de qualité A.C.S.. Les différentes concentrations en sulfates visées dans cette étude sont 0, 3 et 10 g/l que l'on symbolisera par E0, E3 et E10 respectivement. Une variante de la solution à 10 g/l de sulfates est réalisée par l'ajout de  $3 \cdot 10^{-3}$  g/l de cuivre et  $5 \cdot 10^{-3}$  g/l de zinc. Cette dernière solution sera désignée par E10M (M désignant métaux).

## 3.2 Protocole expérimental

Afin de pouvoir caractériser les phases cimentaires hydratées et la spéciation des métaux dans leur structure, un protocole devait être proposé. Le protocole



est schématisé à la Figure 3.3. Chaque étape de ce protocole est commentée dans les paragraphes suivants.

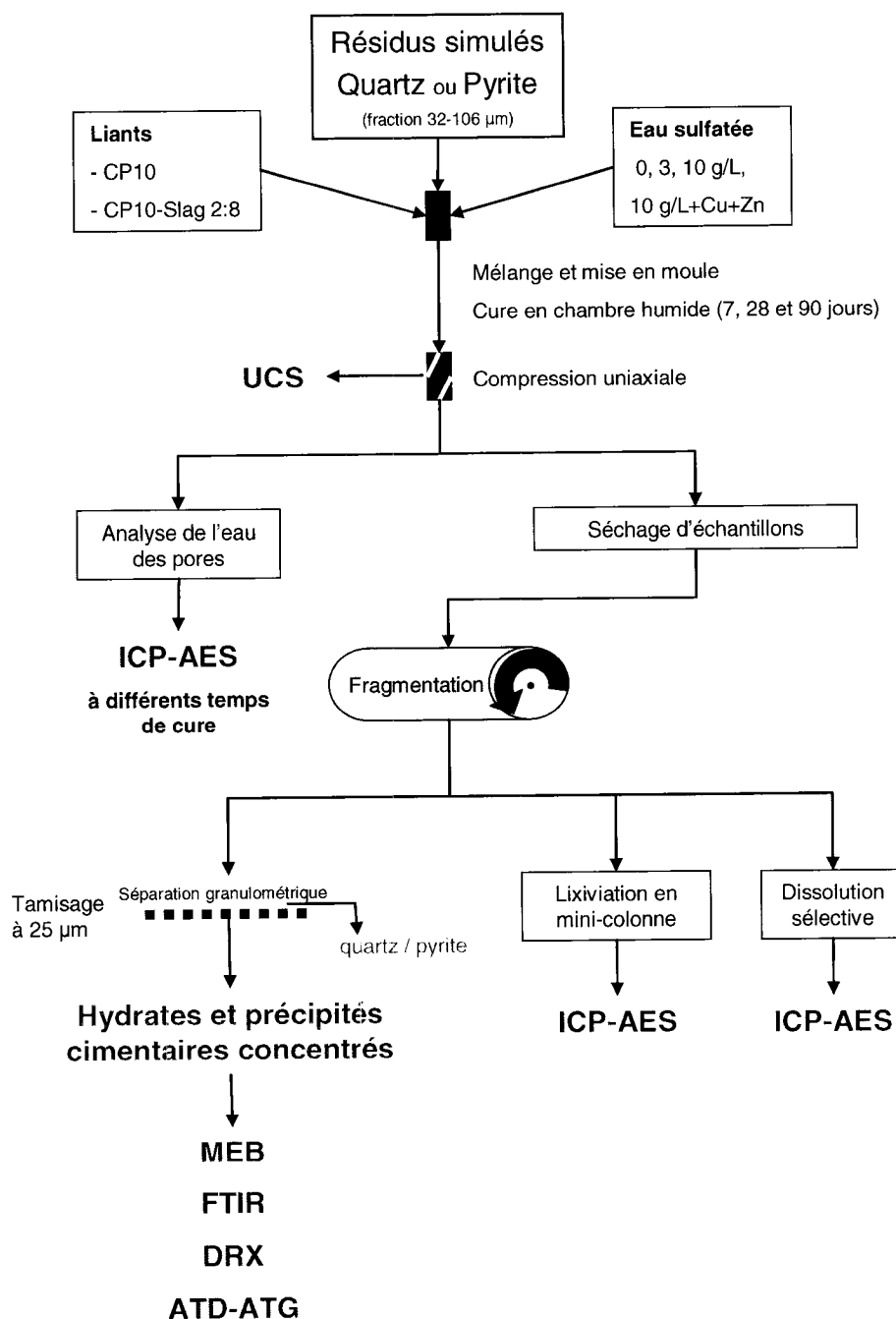


Figure 3.3 : Protocole expérimental mis en œuvre

Ce protocole a été élaboré dans Fried (2004). Dans cette étude, différentes façons de séparer le résidu des phases cimentaires ont été mises en oeuvre. Il a été observé que la présence en grande quantité du résidu au sein des RMPC empêchait l'analyse précise de la minéralogie des phases cimentaires présentes en beaucoup plus faible quantité. La méthode par tamisage à 25  $\mu\text{m}$  avec un résidu de granulométrie comprise entre 32 et 106  $\mu\text{m}$  s'est avérée la plus efficace. Dans le protocole établi, les RMPC sont produits à partir de la fraction grossière d'un résidu minier simulé par du quartz ou de la pyrite. Pour l'ensemble des analyses, on suppose que l'absence de fines dans le résidu minier simulé n'influence pas la production des hydrates et des précipités. Les liants utilisés sont le ciment Portland pur ou mélangé avec du laitier de haut fourneau. L'eau de mélange est de l'eau déionisée additionnée ou non de sulfates de fer, de cuivre et de zinc. Les différents mélanges sont mis en moule et placés en chambre humide pour le curage. Ensuite, ils subiront un test de compression uniaxiale (UCS) et l'eau des pores de chaque échantillon sera analysée. Les échantillons sont ensuite séchés et fragmentés à l'aide d'un rouleau. La poudre ainsi produite est tamisée à 25  $\mu\text{m}$  séparant le résidu (grossier) des phases cimentaires (fines). Ces dernières seront analysées au MEB-EDS, au DRX, au FTIR et à l'ATD-ATG. Une partie de la poudre non tamisée sera conservée pour les tests de lixiviation et dissolution sélective.

### 3.2.1 Nomenclature des mélanges

Pour faciliter la désignation d'un échantillon dans le texte, une nomenclature pour chaque recette a été fixée. Le nom d'un échantillon contient dans l'ordre :

- le type de résidu : P pour pyrite, Q pour quartz
- le type de liant : G pour CP10 (General use) et SG pour CP10-laitier

- le type d'eau de mélange : 0 pour E0, 3 pour E3, 10 pour E10 et 10M pour E10M
- le temps de cure : 7, 28 ou 90 jours.

Le type d'eau de mélange et le temps de cure sont séparés par un tiret bas (\_).

*Exemple : QSG10M\_90 représente le mélange à base de quartz, renfermant le liant CP10-laitier et une eau de mélange contenant 10 g/l de sulfates additionnés de métaux (Cu+Zn) et curé à 90 jours.*

Il sera question dans la suite de ce mémoire d'utiliser cette nomenclature ou de n'utiliser qu'une partie de celle-ci pour désigner un ensemble de mélanges.

*Exemple : PG représentera tous les mélanges à base de pyrite et à liant CP10 seul, QG3 représentera les mélanges à base de quartz, à liant CP10 avec une eau de mélange à 3 g/l de sulfates à tous les temps de cure.*

### 3.2.2 Fabrication des mélanges de remblai en pâte cimenté simulé

Dans une opération industrielle de fabrication de RMPC, les proportions des constituants à mélanger pour obtenir le remblai en pâte cimenté sont habituellement évaluées en pourcentage massique. La quantité de liant est exprimée en pourcentage de la masse du résidu minier sec. Ainsi, pour un même volume de résidu, il y aura une quantité plus ou moins importante de liant dans les mélanges selon la densité du résidu. Pour permettre la comparaison des RMPC à base de résidus de densité différente ( $d_{\text{pyrite}}=4,99$  et  $d_{\text{quartz}}=2,65$ ), chaque recette devrait être calculée en proportion volumique. Les paramètres des mélanges ont été choisis pour un résidu de densité moyenne, c'est-à-dire, de densité 3,2, un rapport eau sur ciment de 7 et une proportion de liant de 5 % en masse de résidu sec. Ce sont des valeurs fréquemment rencontrées dans l'industrie minière. À partir des mesures de densité faites

pour chacun des constituants, ces paramètres ont été recalculés en proportions volumiques et appliqués aux recettes de l'étude. Les paramètres utilisés dans cette étude sont regroupés dans le Tableau 3.3.

Tableau 3.3 : Pourcentage volumique de liant et rapport e/c volumique pour les deux types de liant

	CP10	CP10-laitier
% liant volumique	5,13	5,41
e/c volumique	21,84	20,72
% liant massique	5	5
e/c massique	7	7

Le résidu, l'eau de mélange et le liant sont malaxés pendant 2 minutes à l'aide d'un mélangeur électrique dans les proportions indiquées dans le Tableau 3.4. Les mélanges ont été réalisés pour remplir des moules cylindriques de diamètre 5,08 cm et de hauteur 10,16 cm (2x4 pouces) ensuite recouverts d'un couvercle.

Tableau 3.4 : Recettes exactes des 16 mélanges réalisés dans l'étude

Nom d'échantillon	liant (%vol)	eau (% vol)	CP10 (%vol)	laitier (%vol)	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> (g/L)	Cu (mg/L)	Zn (mg/L)
QG0	5,13	52	5,13		0		
QG3	5,13	52	5,13		3		
QG10	5,13	52	5,13		10		
QG10M	5,13	52	5,13		10	3	5
<b>QSG0</b>	<b>5,41</b>	<b>52</b>	<b>1,08</b>	<b>4,32</b>	<b>0</b>		
<b>QSG3</b>	<b>5,41</b>	<b>52</b>	<b>1,08</b>	<b>4,32</b>	<b>3</b>		
<b>QSG10</b>	<b>5,41</b>	<b>52</b>	<b>1,08</b>	<b>4,32</b>	<b>10</b>		
<b>QSG10M</b>	<b>5,41</b>	<b>52</b>	<b>1,08</b>	<b>4,32</b>	<b>10</b>	<b>3</b>	<b>5</b>
PG0	5,13	52	5,13		0		
PG3	5,13	52	5,13		3		
PG10	5,13	52	5,13		10		
PG10M	5,13	52	5,13		10	3	5
<b>PSG0</b>	<b>5,41</b>	<b>52</b>	<b>1,08</b>	<b>4,32</b>	<b>0</b>		
<b>PSG3</b>	<b>5,41</b>	<b>52</b>	<b>1,08</b>	<b>4,32</b>	<b>3</b>		
<b>PSG10</b>	<b>5,41</b>	<b>52</b>	<b>1,08</b>	<b>4,32</b>	<b>10</b>		
<b>PSG10M</b>	<b>5,41</b>	<b>52</b>	<b>1,08</b>	<b>4,32</b>	<b>10</b>	<b>3</b>	<b>5</b>

Dans les mélanges, les résidus miniers sont simulés par du quartz pur ou de la pyrite pure. Deux types de liant sont utilisés, le CP10 seul et un mélange à 20% CP10 et 80% laitier. Les moules sont curés dans une chambre humide à 90% d'humidité et une température de 23°C pour des temps de cure de 7, 28 et 90 jours.

### 3.2.3 Test de compression uniaxiale et extraction de l'eau des pores

À la sortie de la chambre humide, les cylindres de remblai sont démoulés et subissent aussitôt un test de compression uniaxiale d'une part et une extraction de l'eau des pores d'autre part.

L'essai de compression uniaxiale est réalisé dans le but de mesurer la résistance à la rupture du matériau. Ces tests sont réalisés sur une presse mécanique MTS 10/GL de 50 kN de capacité maximale. Avant la mesure, les surfaces des cylindres de RMPC sont rectifiées afin de les rendre le plus parallèle possible. Lors du test, une charge est progressivement appliquée sur l'échantillon à une vitesse de 1 mm/min jusqu'au point de rupture. Vu l'impossibilité de réaliser cet essai en triplicata pour les mélanges à base de minéraux purs, la reproductibilité de l'essai sur un RMPC a été vérifiée par la production d'un mélange constitué d'un résidu minier réel, à une teneur en liant (type CP50) de 5%wt et e/c de 7. La moyenne des résistances mécaniques observées au bout de 28 jours de cure en chambre humide est de 344,8 kPa avec un écart-type de 21,6 kPa. À 90 jours de cure, la moyenne des résistances mécaniques observées est de 363,8 kPa avec un écart-type de 14,3 kPa. On peut donc considérer que la méthode de mesure permet d'obtenir des résultats reproductibles. D'autres auteurs (Benzaazoua et al., 2002 et 2004a) sont arrivés aux mêmes conclusions. Il est important de noter que

l'étude du comportement mécanique des remblais simulés n'est qu'un objectif secondaire de l'étude. C'est pourquoi les essais n'ont pas été réalisés en triplicatas.

Afin de déterminer la composition chimique du liquide dans les pores des RMPC après curage, 10 g de matériel humide sont agités dans 100 ml d'eau déminéralisée pendant 10 min. La limite de la méthode réside dans le fait que l'eau déionisée peut dissoudre des phases solides à partir de la matrice cimentaire. Toutefois la méthode permet la comparaison des recettes entre elles. La suspension est ensuite filtrée et le liquide analysé à l'ICP-AES. Les teneurs obtenues sont recalculées pour obtenir les concentrations élémentaires réelles de l'eau des pores des différents RMPC.

L'ICP-AES utilisé pour cette étude est un *Perkin Elmer Optima 3100* appartenant à l'Unité de Recherche et de Service en Technologie Minérale (URSTM). Dans cette méthode d'analyse, quelques cm<sup>3</sup> d'échantillon sont nébulisés et transférés dans un plasma d'argon. L'énergie apportée excite les atomes présents qui émettent un spectre de raies. Ces raies sont caractéristiques des atomes qui les émettent. Elles sont récupérées par un détecteur et permettent l'identification et la quantification des éléments. Les résultats de cette méthode sont exprimés en pourcentage massique. La précision de l'analyse est de l'ordre du pourcent.

### 3.2.4 Méthodes analytiques mises en œuvre sur le « concentré » de phases cimentaires

Le remblai sec est fragmenté en une poudre de grains libres qui est tamisée à 25 µm. Le passant est principalement ce qu'on appelle un « concentré de phases cimentaires ». En effet, la partie solide du remblai étant constituée principalement par le résidu simulé, lors de l'analyse par les méthodes qui

seront énumérées plus loin, le signal résultant de l'analyse des minéraux purs du résidu masque le signal des phases cimentaires. L'étape de tamisage permettra de séparer d'un côté le résidu et de l'autre les phases cimentaires produites durant le curage qui vont être étudiées. Les méthodes principalement utilisées sont l'imagerie au Microscope Électronique à Balayage couplé à la spectrométrie X à dispersion d'énergie (MEB-EDS), la spectrométrie à transformée de Fourier (FTIR), la Diffractométrie à Rayons X (DRX) et les analyses thermogravimétriques différentielles (ATD-ATG). Les trois premières méthodes sont spectroscopiques, c'est-à-dire que les résultats sont obtenus grâce à l'implication d'ondes de nature diverses. La liste des signaux récupérés pour chaque méthode est relatée dans le Tableau 3.5.

*Tableau 3.5 : Les différentes méthodes d'analyses et les signaux exploités*

<b>Méthode analytique</b>	<b>Signal 1</b>	<b>Signal 2</b>	<b>Signal 3</b>
<b>MEB-EDS</b>	Image en électrons rétrodiffusés	Image en électrons secondaire	Spectre EDS
<b>FTIR</b>	Spectre d'absorption		
<b>DRX</b>	Spectre intensité - angle de diffraction		
<b>ATD-ATG</b>	Spectre de la variation de masse en fonction de la variation de température		

#### *3.2.4.1 Principe du Microscope Électronique à Balayage couplé à la Spectrométrie à Dispersion d'Énergie (MEB-EDS)*

Le MEB est un appareil surtout voué à l'imagerie. Dans une colonne, un faisceau d'électrons est produit et concentré par une série de lentilles électromagnétiques (Figure 3.4). Lorsque le faisceau entre en contact avec l'échantillon, trois types de signaux secondaires sont récupérés : les électrons secondaires, les électrons rétrodiffusés et les rayons X. Pour faire de l'imagerie

électronique, l'échantillon est balayé selon une matrice rectangulaire et renvoie le signal simultanément sur un moniteur vidéo. L'information récupérée à partir des deux types d'électrons émis est retranscrite sous forme d'image de la surface de l'échantillon, soit en mettant en valeur le relief (électrons secondaires), soit le contraste de densité (électrons rétrodiffusés). Les énergies des rayons X émis suite à l'interaction de la sonde électronique avec la matière étudiée sont caractéristiques des éléments qui les ont émis.

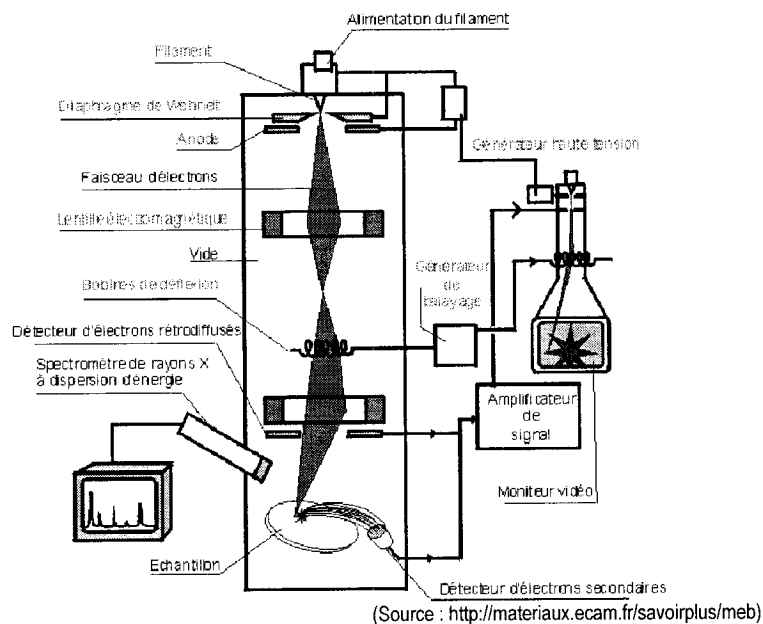


Figure 3.4 : Principe du MEB couplé à l'EDS

Le Spectromètre à Dispersion d'Énergie permet de quantifier les photons en les classant par énergie. Le MEB permet donc en plus d'une imagerie haute résolution, une analyse élémentaire qualitative et quantitative grâce au couplage du MEB avec l'EDS. L'appareil utilisé pour cette étude est de marque *Hitachi modèle S-3500N* fonctionnant à pression variable. La préparation de l'échantillon peut être faite soit par imprégnation dans une résine (section polie), soit en grains libre. Pour cette étude, le deuxième type de préparation a



été privilégié. Sachant que les phases étudiées sont très petites, ce type de préparation permet de contrôler la dispersion des grains sur la surface d'analyse et d'éviter d'analyser plusieurs phases en même temps. Après dispersion sur une pastille de carbone, l'échantillon a été métallisé au carbone.

Le MEB ayant connu quelques problèmes techniques, la qualité de nos images est parfois non optimales. L'utilisation de l'imagerie en électrons secondaires a parfois dû être remplacée par celle en électrons rétrodiffusés.

#### *3.2.4.2 Principe de la Spectrométrie Infrarouge à Transformée de Fourier (FTIR)*

La spectrométrie infrarouge se base sur les énergies de vibrations des liaisons atomiques. Chaque liaison entre deux atomes possède une énergie caractéristique qui la fait vibrer. Cette vibration est induite par un faisceau infrarouge. Le photon apporte l'énergie nécessaire à la vibration. Sa longueur d'onde sera donc absente du faisceau infrarouge sortant de l'échantillon. La comparaison entre la composition en longueur d'ondes des faisceaux infrarouges incident et sortant indique les liaisons typiques de certaines molécules présentes dans l'échantillon. Parmi tous les modes utilisés en spectrométrie infrarouge à transformée de Fourier, la réflexion diffuse (DRIFT) est la plus adaptée pour l'étude de poudres. Le rayonnement infrarouge bombarde l'échantillon ; l'onde pénètre à l'intérieur de la poudre, où elle peut être réfléchie, diffusée ou absorbée (Figure 3.5). Elle est ensuite réémise vers le détecteur.

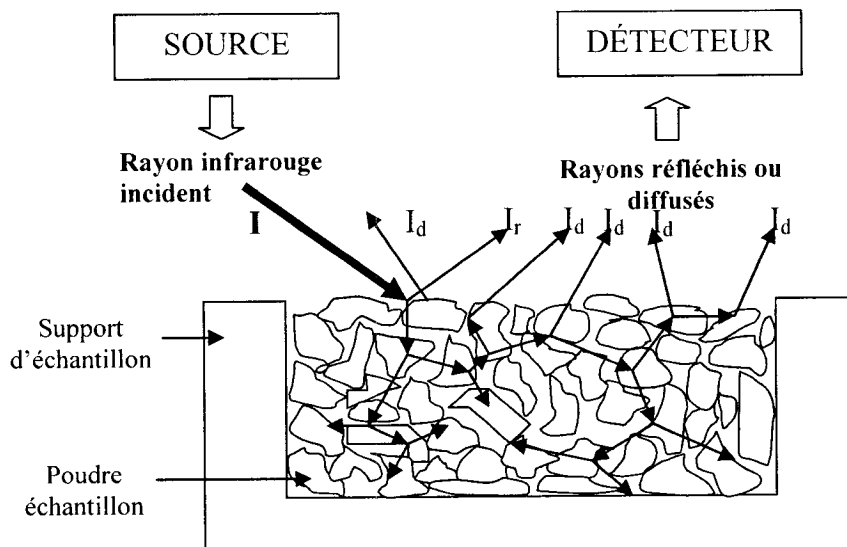


Figure 3.5 : Schéma du parcours d'une onde infrarouge à travers un échantillon en poudre pendant une analyse DRIFT (Mermillod-Blondin, 2003)

Dans cette étude, l'appareil *Tensor 27 de Brucker* a été utilisé, un équipement disponible à l'UQAT. Préalablement à l'analyse, la poudre est mélangée avec du KBr dans une proportion 20:80, dilution effectuée afin d'obtenir un signal plus précis.

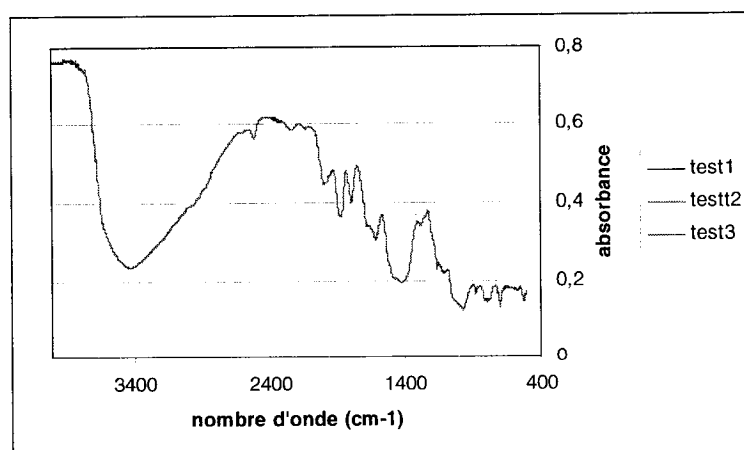


Figure 3.6 : Spectres résultants du test de reproductibilité pour l'analyse FTIR

Pour vérifier la reproductibilité de la spectrométrie FTIR, un RMPC à base de quartz a été passé en triplicata (Figure 3.6). Les résultats montrent que cette méthode est hautement reproductible.

### 3.2.4.3 Principe de la Diffractométrie des Rayons X (DRX)

La DRX permet l'identification des phases bien cristallisées et l'évaluation des degrés de cristallisation des minéraux. Un faisceau de rayons X, produit par un tube à rayons X, est envoyé sur l'échantillon. Les rayons du faisceau sont diffractés selon la loi de Bragg qui représente l'angle de diffraction  $\theta$  en fonction de la distance interréticulaire  $d$  caractéristique du minéral et la longueur d'onde  $\lambda$  du faisceau ( $n\lambda = 2d\sin\theta$ ). Un détecteur parcourt le cercle de mesure afin de détecter tous les angles de diffraction émis et quantifie l'intensité du rayonnement (Figure 3.7). Préalablement à l'analyse, l'échantillon est en général pulvérisé à une granulométrie de moins de 10  $\mu\text{m}$  mais, dans cette étude, les phases analysées sont déjà de cet ordre de grandeur donc cette étape a été évincée. L'appareil utilisé est de marque *Brucker* dans la gamme *D8 Advance* avec une source au cobalt  $\text{CoK}\alpha$ . Le spectre obtenu a été analysé par les logiciels EVA pour la minéralogie qualitative et TOPAS pour la quantification des phases bien cristallisées. Ce dernier logiciel utilise la quantification Rietveld. La particularité de cette méthode est qu'elle ne nécessite pas de standard. Elle consiste à simuler un diffractogramme à partir d'un modèle cristallographique de l'échantillon, puis d'ajuster les paramètres de ce modèle afin que le diffractogramme simulé soit le plus proche possible du diffractogramme mesuré. Pour cela, le logiciel possède une banque de fichiers de structure pour chaque minéral qui renseignent sur la structure du cristal, la nature et position des atomes au sein de la maille cristalline, les facteurs de diffusion atomique et les coefficients d'absorption (Rietveld, 1969). La modélisation se fait par itérations successives et tient compte des orientations

préférentielles de certains minéraux de forme allongée (e.g. portlandite en hexagones plats, ettringite en baguettes). La précision de la méthode de quantification est théoriquement de l'ordre de  $\pm 0,5 \%$  p/p.

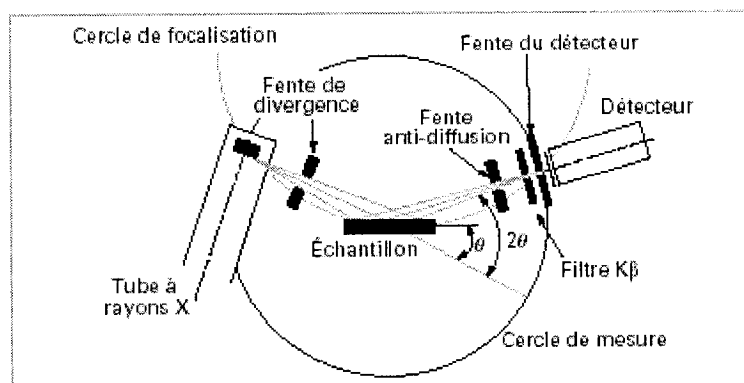


Figure 3.7 : Schéma de principe de la DRX (Broll 1996)

Afin de vérifier la reproductibilité des résultats donnés par cette méthode, l'échantillon QG0-28 a été analysé en triplicata. Les résultats sont présentés dans la Figure 3.8. Ils montrent une très bonne reproductibilité.

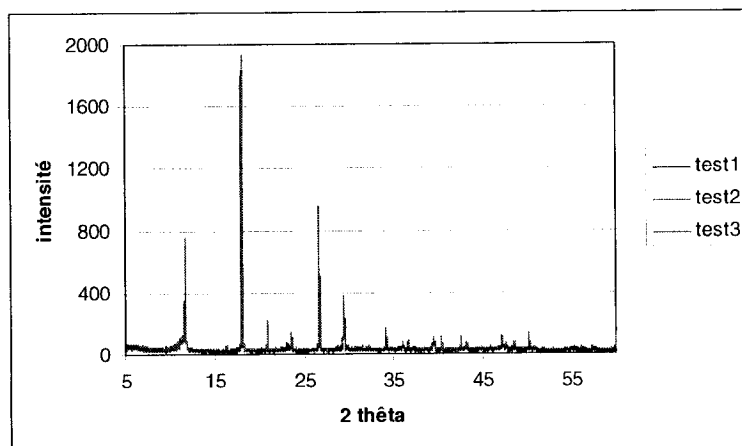


Figure 3.8 : Spectre DRX de l'échantillon QG0\_28 réalisé en triplicata

### 3.2.4.4 Principe de l'analyse thermogravimétrique

La technique simultanée différentielle (SDT), proposée par TA Instruments, permet de réaliser simultanément une analyse thermogravimétrique (ATG) et une analyse des flux de chaleur (DSC : differential scanning calorimetry). L'ATG permet de mesurer la variation de masse de l'échantillon lors du chauffage de l'échantillon. La DSC est une technique qui mesure l'énergie nécessaire pour annuler la différence de température entre l'échantillon et un matériau de référence inerte, lorsque les deux matériaux sont soumis à une même variation contrôlée de température. L'analyse thermique différentielle (ATD) pourra être déduite de la DSC, car elle décrit l'évolution de la différence de température entre l'échantillon et le même corps de référence inerte. La méthode DSC permet en plus l'identification des réactions encourue durant l'essai, du fait de leur caractère endotherme et exotherme (Figure 3.9).

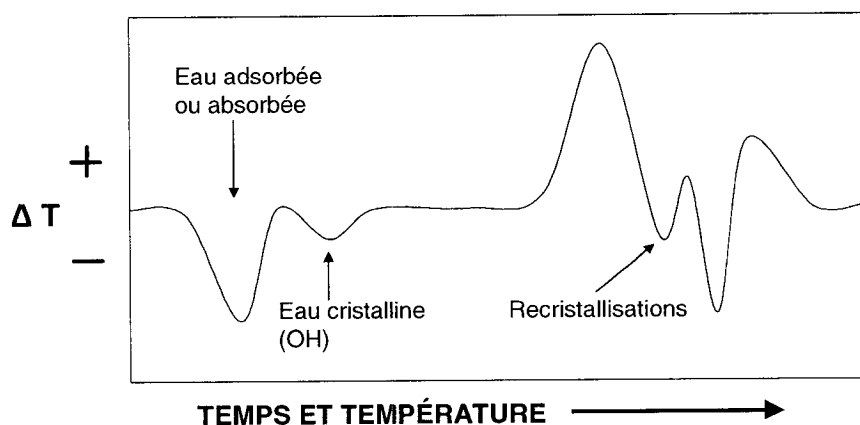


Figure 3.9 : Exemple de spectre ATD montrant les réactions exo- (+) et endothermiques (-) de déshydratation et recristallisation dans les argiles lors d'une augmentation de température

Dans ce travail, ces techniques ont permis de distinguer les hydrates par le biais de leur température de déshydratation et/ou déshydroxylation. De plus, la présence de l'eau sous ses différents états (libre, adsorbée, cristalline) pourra

être caractérisée, ainsi que les carbonates. L'appareil utilisé dans le cadre de cette étude est le modèle *SDT Q600 de TA Instruments*. L'échantillon est sous forme de poudre (20 mg) placé dans une coupelle de céramique.

Afin de vérifier la reproductibilité de cette méthode, nous avons réalisé un duplicata pour l'échantillon PG3\_90. D'après les résultats de la Figure 3.10, l'analyse thermogravimétrique est une méthode produisant des résultats très reproductibles.

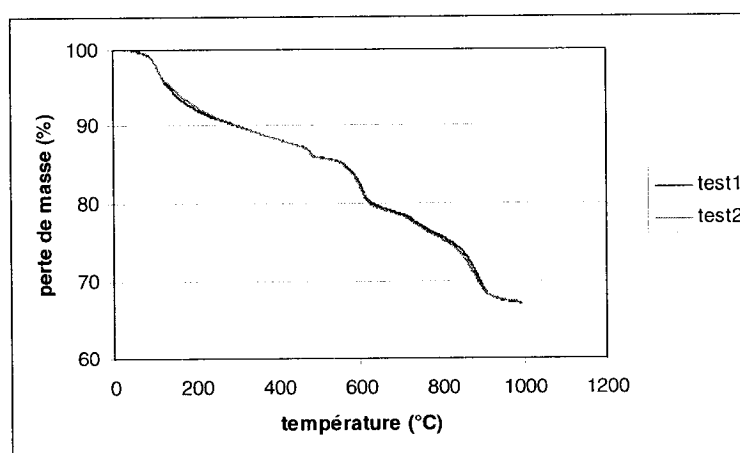


Figure 3.10 : Courbes de la perte de masse de l'échantillon PG3\_90 en duplicata en fonction de la température

#### 3.2.4.5 Équipements et paramètres d'acquisition

Les différents paramètres d'acquisition et conditions d'analyse pour chaque appareil utilisé dans le cadre de cette étude sont regroupés dans le Tableau 3.6. On y synthétise les modèles d'appareil utilisé, les réglages spécifiques à chaque appareil, la forme des échantillons analysés et la durée d'analyse.

Tableau 3.6 : Paramètres de mesure pour les différentes méthodes analytiques utilisées

	Modèle de l'appareil	Conditions d'analyse	Préparation d'échantillon	Temps d'analyse
<b>MEB + EDS</b>	Hitachi S3500N	ampérage : 120 $\mu$ A	poudre	
	+	tension : 20 kV	dispersée sur	2 min/point
	micro-analyse	distance de travail : 15 mm	scotch carbone	d'analyse
	Oxford Link-Isis	vide poussé	métallisé	
<b>DRX</b>	D8 ADVANCE	source : Co K $\alpha$		
	Series 2	angle d'acquisition : de 5 à	poudre	8 cycles
	Bruker AXS	70° (2 $\theta$ )	compactée	(14h30)
<b>FTIR</b>	Tensor 27	Mode DRIFT	poudre à 80 %	32 scans
	Bruker	position du signal : 64970 amplitude : 14 000	KBr	(90 sec.)
<b>ATD-ATG</b>	Q600 SDT	rampe de 10°C/min jusqu'à	10-20 $\mu$ g de	
	TA Instruments	1000°C sous azote	poudre	2h

### 3.3 Méthodes chimiques mises en œuvre pour la caractérisation du comportement géochimique du remblai en pâte

L'oxydation des sulfures dans les résidus miniers issus de mines polymétalliques sous l'action de l'air et/ou l'eau induit la production d'acidité et la mobilisation des métaux dans le milieu. Cette acidité peut être neutralisée par des minéraux à potentiel neutralisant tels les carbonates ou certains hydrates de ciment. L'ajout de ciment dans les remblais miniers qu'on peut considérer comme une méthode de stabilisation/solidification permet souvent de palier à ces deux problèmes (acidité+relargage de métaux). Dans le cas des remblais miniers en pâte cimenté préparés dans cette étude, leur potentiel de neutralisation, leur comportement à la lixiviation et la dissolution sélective des

hydrates de ciment par une eau acidifiée dans le but d'étudier la fixation des métaux dans la matrice cimentaire des RMPC ont été étudiés.

### 3.3.1 Mesure du pouvoir neutralisant (PN)

La mesure du PN permet de déterminer le pouvoir d'un échantillon solide à neutraliser les acides générés lors de l'oxydation des sulfures. Il est exprimé en kg CaCO<sub>3</sub>/t. La procédure utilisée est celle du laboratoire URTSM où elle est désignée sous le sigle PE3 AC-13. Elle est inspirée de la méthode décrite par Lawrence et Wang (1997). On place 2 g de solide à l'état pulvérisé dans de l'eau déionisée, on ajoute une quantité précise d'acide chlorhydrique et on agite le mélange durant 24h. Au bout de cette période, l'acide restant n'ayant pas été neutralisé par l'échantillon, est dosé par de l'hydroxyde de sodium jusqu'au pH de 8,3. Le pouvoir neutralisant est calculé à l'aide de la formule suivante :

$$NP_{\text{modifié}} = \frac{(N_{\text{HCl}} \times V_{\text{HCl}}) - (N_{\text{NaOH}} \times V_{\text{NaOH}})}{m} \times 50$$

- où :
- NP<sub>modifié</sub> : potentiel de neutralisation en kg CaCO<sub>3</sub>/t
  - N<sub>HCl</sub> : normalité du HCl ajouté en mol/L
  - V<sub>HCl</sub> : volume total de HCl ajouté en mL
  - N<sub>NaOH</sub> : normalité du NaOH lors du titrage en mol/L
  - V<sub>NaOH</sub> : volume de NaOH ajouté lors du titrage en mL
  - m : masse de l'échantillon sec au départ en g.



### 3.3.2 Essais de lixiviation en colonne percolée

Les essais de lixiviation en colonnes semblent les plus appropriés pour étudier le comportement environnemental des RMPC puisqu'ils se rapprochent au mieux des conditions in situ du remblai dans les cavités des mines souterraines.

Pour éviter qu'il y ait reprécipitation d'espèces dans les lixiviats, une faible quantité de remblai ( $7 \text{ cm}^3$ ) est utilisée, l'échantillon étant à l'état désagrégé. Il est placé dans une seringue obstruée à sa base par du coton, fonctionnant comme un filtre. La seringue est placée de façon étanche à l'air et à l'eau dans l'ouverture supérieure d'un erlenmeyer (Figure 3.11). Chaque jour, l'échantillon est lavé avec 100 ml d'eau déionisée pendant 100 jours. Afin de limiter la carbonatation de la solution par le  $\text{CO}_2$  de l'air, les lavages sont effectués après une purge des erlenmeyers à l'azote. Le lixiviât, récupéré dans l'erlenmeyer, est caractérisé en terme de pH, potentiel d'oxydoréduction et conductivité électrique. Une analyse chimique élémentaire à l'ICP-AES est aussi réalisée sur le lixiviât après acidification.

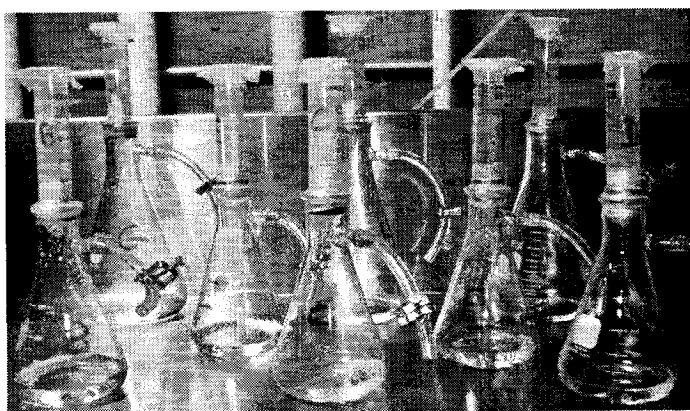


Figure 3.11 : Photo du dispositif de lixiviation en mini-colonne

Ces essais ont été réalisés pour les remblais à base de quartz et ceux à base de pyrite, après une cure de 90 jours, pour les deux types de liants, pour les témoins sans sulfates ajoutés ainsi que pour les échantillons dopés à 10 g/l de sulfates, 3 mg/l de cuivre et 5 mg/l de zinc. Au total 8 tests de lixiviation ont été réalisés. Lors du démantèlement, les solides lixiviés sont séchés, tamisés à 25  $\mu\text{m}$ . Les fines ont été observées au MEB-EDS.

### 3.3.3 Dissolution sélective

La méthode de Glass et Buenfeld (1999) a été utilisée pour mettre en évidence les phases cimentaires présentes, pour les quantifier et déterminer quelles sont les phases rétentrices de métaux dans les RMPC simulés. Un volume de 2  $\text{cm}^3$  de chacun des échantillons de remblais sélectionnés est mélangé à 10 ml de 15 concentrations différentes en acide nitrique, échelonnées entre 0,025 et 0,75 mol/l. Ces valeurs de concentration ne sont pas les valeurs originelles de Glass et Buenfeld (1999). Elles ont dû être adaptées à la quantité de liant présent dans les RMPC. Des tests préalables s'apparentant à des dosages acides ont été réalisés à cette fin. Les suspensions sont agitées par culbutage pendant 8 jours jusqu'à stabilisation du pH. Au bout de cette période, le pH du liquide est mesuré. Pour chaque échantillon, la courbe de titrage présente le pH en fonction de la concentration en acide ajoutée. Des paliers peuvent être distingués. Ils indiquent le pH de déstabilisation des phases cimentaires en présence (Figure 3.12).

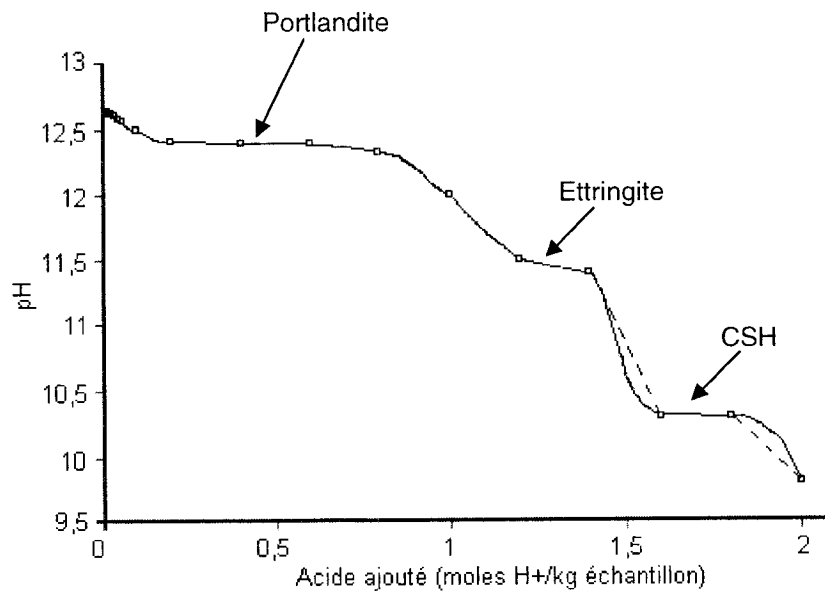


Figure 3.12 : Illustration de la courbe de titrage d'un ciment Portland (d'après Glass et Buenfeld, 1999)

Toujours selon Glass et Buenfeld (1999), pour mettre en évidence les caractéristiques de la courbe de titrage et mieux l'interpréter, il faut tracer la valeur absolue de l'inverse de la pente de la droite que l'on peut tracer entre chaque couple de points consécutifs. On obtient la représentation de la quantité d'acide ajouté par unité de pH en fonction du pH. Les paliers de la précédente courbe de titrage se traduisent en pics dont l'intensité est liée à la proportion de la ou des phases qui disparaissent à un pH caractéristique (Figure 3.13). La forme de cette courbe est très sensible aux petites erreurs de mesure de pH. De plus, la largeur des pics dépend de l'espacement des pH finaux obtenus. Pour atténuer les effets de ces facteurs, Glass et Buenfeld (1999) ont décrit la courbe par des points espacés de 0,01 unité pH et les données ont été lissées à l'aide d'une moyenne mobile effectuée sur 9 points consécutifs en abscisse et en ordonnée (Figure 3.14).

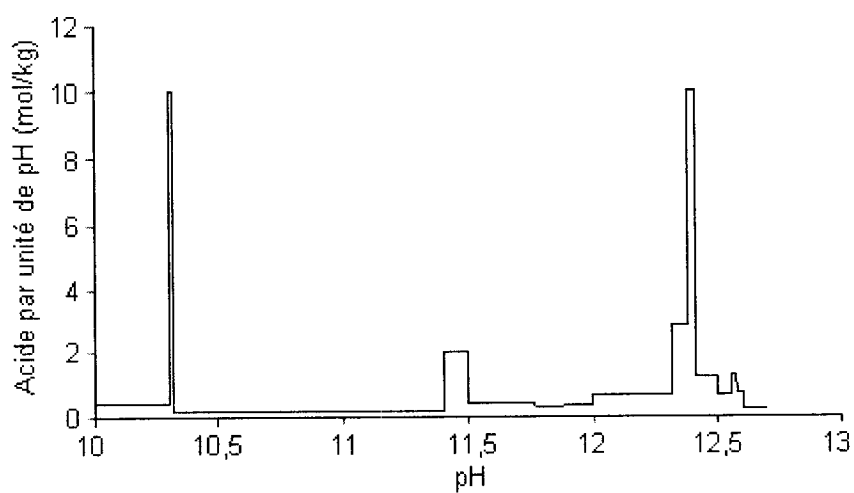


Figure 3.13 : Transformation de la courbe de titrage de la Figure 3.12 (d'après Glass et Buenfeld, 1999)

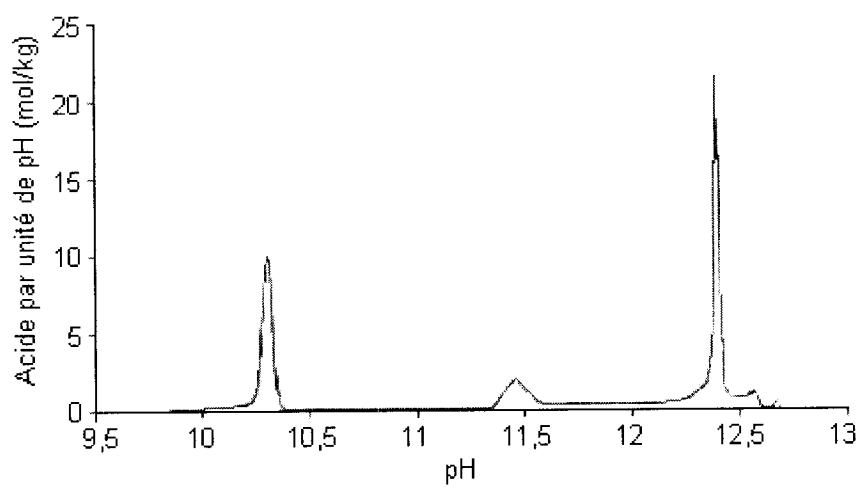


Figure 3.14 : Lissage de la courbe de la Figure 3.13 (Glass et Buenfeld, 1999)

### 3.3.4 Résumé des analyses réalisées sur les RMPC

Dans le protocole, chaque échantillon subit plusieurs étapes de transformation (fragmentation, séchage, tamisage). À chaque stade de transformation correspond son analyse particulière. Le Tableau 3.7 résume pour chaque forme d'échantillon les tests qui seront réalisés. Il indique aussi quel échantillon subira quel type d'analyse.

*Tableau 3.7 : Résumé des formes d'échantillon et des différentes analyses correspondantes*

Forme de l'échantillon	RMPC	Humidité de l'échantillon	Caractérisations	Échantillons analysés
moule entier	complet	humide	UCS	tous
solide fragmenté (poudre),	complet	humide	extraction de l'eau des pores	tous
bloc	complet	sec	MIP	tous
solide fragmenté (poudre)	complet	sec	potentiel de neutralisation, lixiviation et dissolution sélective	QG0_90, QG10M_90 QSG0_90, QSG10M_90 PG0_90, PG10M_90 PSG0_90, PSG10M_90
« concentré » de phases cimentaires (poudre)	partiel	sec	MEB-EDS	QG0_90, QG10M90 (pré et post lixiviation) QSG_90, QSG10M_90
« concentré » de phases cimentaires (poudre)	partiel	sec	FTIR, DRX et ATD-ATG	tous

## **Chapitre 4**

### **Résultats**

Ce chapitre présente les résultats de la caractérisation mécanique des RMPC et de la caractérisation minéralogique des phases cimentaires hydratées et précipitées. Les résultats de l'étude du comportement à la lixiviation des RMPC sont aussi présentés ici. Les données complètes de chaque analyse se trouvent sur le CD-Rom des annexes.

#### **4.1 Caractérisation mécanique des remblais simulés**

Les phases cimentaires hydratées issues de l'hydratation du liant sont responsables de la cohésion du remblai. Les tests de compression uniaxiale des remblais étudiés permettent de mieux comprendre le phénomène d'acquisition de la résistance en fonction du temps de curage et de la quantité de sulfates ajoutées ainsi que l'ajout de métaux dans l'eau de mélange.

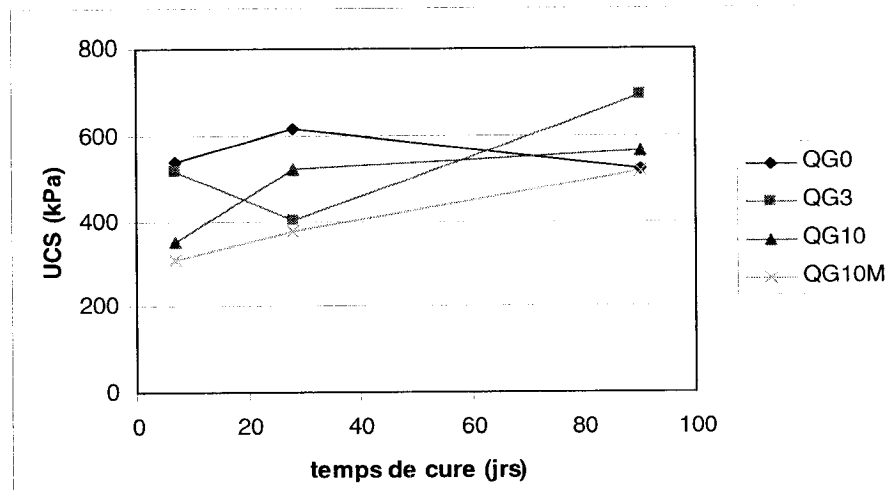
La résistance en compression uniaxiale (UCS) des RMPC varie selon la recette du remblai et la durée de son curage. Son évolution est présentée pour les différentes recettes dans les graphiques des Figure 4.1 et Figure 4.2.

##### **4.1.1 Effet du temps de cure**

Globalement, plus le temps de cure est long, plus la résistance développée est grande. En effet, plus la durée du curage est longue, plus les phases cimentaires cimentent les grains entre eux et la résistance du matériau augmente. C'est le cas pour tous les mélanges à liant CP10-laitier. Pour les

autres mélanges, ceux à liant CP10 seul, la plupart atteignent leur résistance maximale autour de 28 jours de cure et celle-ci est à peu près identique au bout de 90 jours de cure. Pour l'échantillon QG3, la résistance mécanique présente un minimum à 28 jours de cure.

A



B

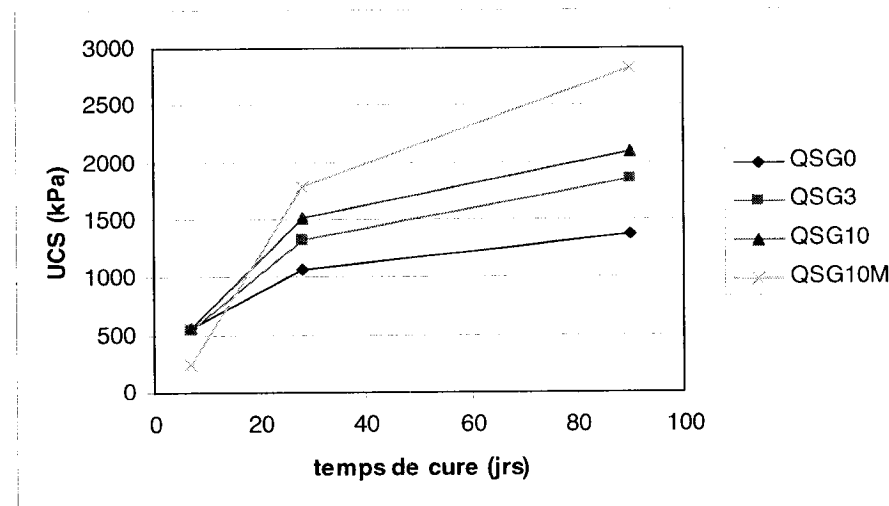
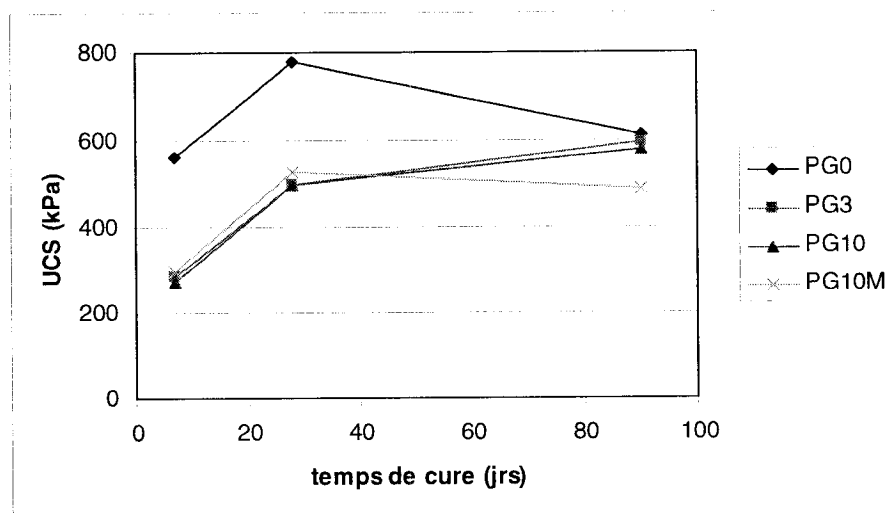


Figure 4.1 : Résistance en compression pour les pâtes à base de quartz et CP10 (A), quartz et CP10-laitier (B)

A



B

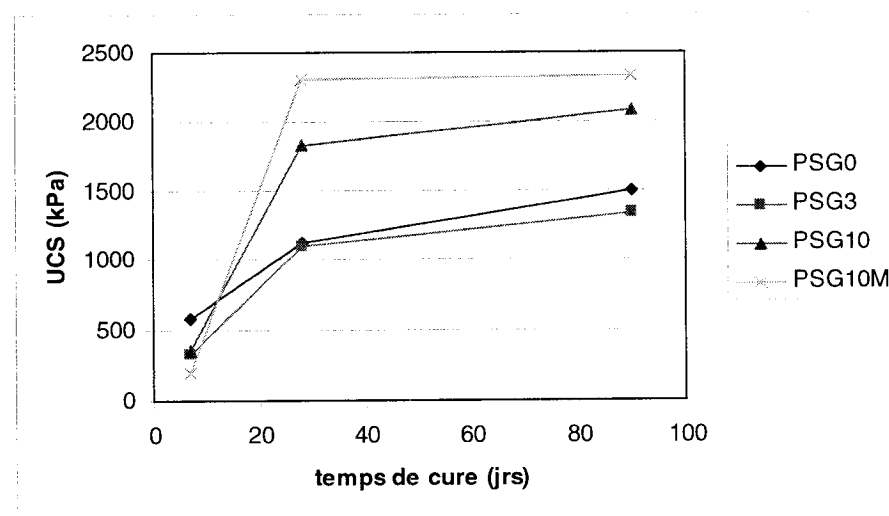


Figure 4.2 : Résistance en compression pour les pâtes à base de pyrite et CP10 (A) et, pyrite et CP10-laitier (B)



#### 4.1.2 Effet du type de liant

Les mélanges à base de CP10-laitier présentent une meilleure résistance mécanique à long terme. Elle peut être jusqu'à trois fois supérieure à celle développée par les remblais à base de CP10 seul et ce, quelque soit le minéral utilisé pour résidu. Ce comportement est similaire à celui observé dans la littérature (p. ex. Ouellet, 2006).

#### 4.1.3 Effet du dopage en sulfates et métaux

L'ajout de sulfates dans l'eau de mélange pour les mélanges à liant à base de CP10 induit une résistance plus basse à court terme (7 et 28 jours) par rapport au témoin. Par contre, pour un temps de cure plus important, toutes les recettes à liant à base de CP10 ont une résistance similaire exceptée pour un mélange. En effet, le mélange quartz+CP10+E3 (QG3) présente un minimum de résistance à 28 jours et une résistance plus importante que celle des autres mélanges à 90 jours de cure. Il est possible d'interpréter ce comportement comme un cas d'attaque sulfatique qui induit la fragilisation du matériau à court terme (28 jours de cure). La précipitation d'espèces à prise expansive qui est la principale cause de la fragilisation, peut devenir si importante à long terme que les fissures se combrent d'elles-mêmes et que le matériau acquiert secondairement une meilleure résistance mécanique. Une autre hypothèse serait celle d'une «prise éclair» au début du curage. En effet, lors de l'hydratation d'un ciment Portland, l'aluminate de calcium en absence de gypse réagit très rapidement pour former des phases de type hydrogrenat. Ces phases confèrent la rigidité à la pâte mais elle présente une très faible résistance mécanique. Ces hypothèses pourront être confirmée ou infirmée par

les données de la porosimétrie et la chimie de l'eau extraite des pores des RMPC.

Pour les mélanges à liant à base de CP10-laitier, la résistance augmente clairement en fonction de la teneur de sulfates de l'eau de mélange. La résistance est doublée entre le témoin sans sulfates et le mélange à 10 g/L de sulfates ajoutés.

Le dopage en cuivre et zinc ne semble pas avoir un effet notable sur les pâtes à base de CP10. On peut toutefois noter une chute de résistance pour les échantillons dopés aux métaux, quand la pyrite est utilisée avec du CP10 au bout de 90 jours de cure. Ce phénomène peut être causé par le zinc et/ou le cuivre dont l'effet retardateur d'hydratation a souvent été mis en évidence dans la littérature (*Imyim, 2000 ; Li et al., 2001 ; Halim et al., 2004*).

Au contraire, dans les pâtes à liant à base de CP10-laitier, l'ajout de cuivre et de zinc contribue à l'augmentation de la résistance. Au bout de 90 jours de cure, les gains de résistance entre les pâtes à 10 g/L de sulfates dopées ou non dopées au cuivre et au zinc sont de 700 kPa et 300 kPa pour les mélanges à base de quartz et de pyrite respectivement. La présence de ces métaux semble influencer le développement de phases cimentaires contribuant à la cohésion du matériau.

#### 4.1.4 Effet du type de résidu

Il est possible de noter que les mélanges à base de quartz ne développent pas des résistances identiques à celle des mélanges à base de pyrite. En général, les résistances développées par les RMPC à base de quartz sont supérieures à celle développée par les RMPC à base de pyrite. Sachant que les résidus simulés présentent des granulométries identiques, il est probable que la

différence se situe au niveau de la réactivité chimique au cours du mélange et de son curage. Des études ont montré que l'oxydation des sulfures au sein de RMPC est négligeable (e.g. Ouellet et al., 2004). Toutefois si la pyrite s'oxyde, elle produit de l'acidité, des sulfates et du fer. La présence de ces substances influent sur les mécanismes de formation des phases cimentaires hydratées et/ou précipitées. En effet, les phases cimentaires ne sont stables que dans un certain domaine dans l'échelle de pH. La baisse de celui-ci induit une disparition des phases cimentaires les unes après les autres et donc une baisse de cohésion du matériau. De même, la présence de sulfates expansifs peut induire le phénomène d'attaque sulfatique qui fragilise le matériau.

La Figure 4.3 permet la comparaison entre les UCS des pâtes à base de quartz et celles à base de pyrite. Il est possible de remarquer que les UCS des pâtes à base de quartz sont supérieurs à 7 et 90 jours de cure par rapport à ceux des pâtes à base de pyrite. À 28 jours, les pâtes à base de pyrite semblent plus résistantes que celles à base de quartz, ce qui pourrait être dû à la précipitation de sulfates.

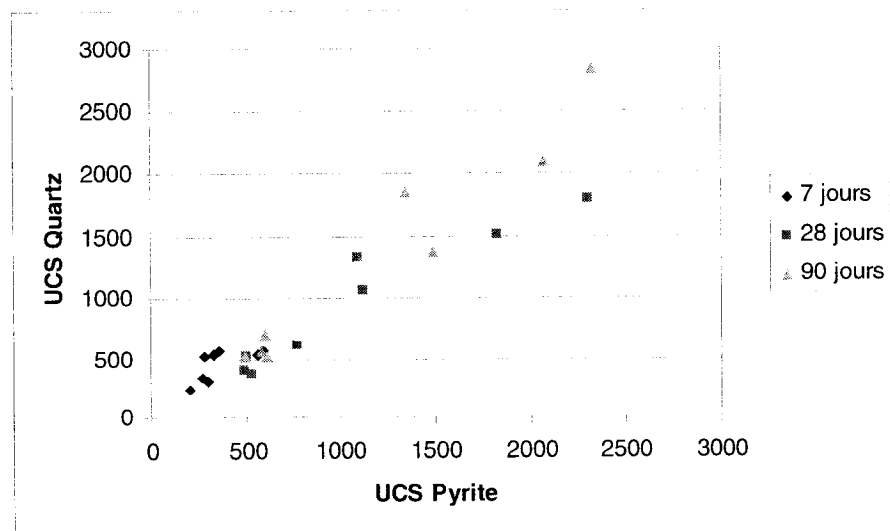


Figure 4.3 : Comparaison des UCS des pâtes à base de quartz et des UCS des pâtes à base de pyrite en fonction du temps de cure

#### 4.1.5 Bilan des propriétés mécaniques des RMPC

De façon générale :

- ◆ Augmentation de la résistance mécanique avec le curage jusqu'à 28 jours puis des comportements distincts entre les recettes après cette échéance.
- ◆ Meilleure résistance des RMPC à base de CP10-laitier par rapport à ceux à base de CP10.
- ◆ Baisse de la résistance à court terme pour les pâtes à base de liant CP10 et une eau de mélange sulfatée par rapport au témoin sans sulfates. Une résistance à peu près identique au témoin à 90 jours ;
- ◆ Exception de QG3 : possibilité d'attaque sulfatique.
- ◆ Augmentation de la résistance des pâtes à base de CP10-laitier en fonction de la teneur en sulfates de l'eau de mélange.
- ◆ Augmentation de la résistance en présence du zinc et du cuivre dans les pâtes à liant CP10-laitier.
- ◆ Résistance légèrement plus faible pour les mélanges à base de pyrite par rapport à ceux à base de quartz.

## 4.2 Caractérisation de l'eau de pores au cours du curage

L'analyse de l'eau des pores aux différents temps de curage permet d'observer l'évolution des phases qui se forment et disparaissent au cours du temps de cure. On se focalisera principalement dans ce qui suit sur l'évolution de la concentration en sulfates, en éléments métalliques (cuivre, zinc, plomb, fer) et en éléments majeurs des phases cimentaires (aluminium, calcium, silicium, magnésium). Les éléments ont été dilués lors de l'extraction. Ainsi, après analyse, les concentrations ont dû être recalculées en tenant compte de l'humidité des RMPC pour correspondre aux concentrations réelles dans les pores de chaque mélange.

### 4.2.1 Comportement des sulfates

Les sulfates proviennent du résidu, du liant et de l'eau de mélange sulfatée. Dans la Figure 4.4, les concentrations de l'eau des pores en sulfates dissous pour les mélanges à liant à base de CP10 seul sont quasi constantes après 28 jours de cure et inférieures à 2 g/l. Par contre, pour les pâtes à base de quartz et liants CP10-laitier, la concentration en sulfates dans l'eau des pores est importante à 7 jours de cure, d'autant plus importante que la quantité de sulfates ajoutée avec l'eau de mélange est importante. Il est possible de trouver jusqu'à 10 g/l de sulfates dans l'eau des pores à 7 jours, probablement dû au retard de l'hydratation des liants à base de laitier. Lorsque le temps de cure augmente, la concentration en sulfates chute (précipitation massive) pour atteindre le palier à 2 g/l déjà observé pour les mélanges précédents entre 28 et 90 jours.

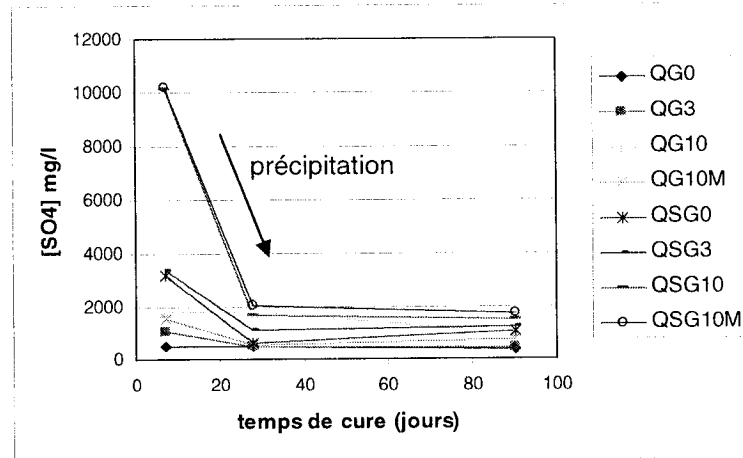


Figure 4.4 : Concentrations en sulfates dans l'eau des pores des pâtes à base de quartz pour les deux liants CP10 (QG) et CP10-laitier (QSG) et pour les différentes concentration en sulfates ajoutés (0, 3, 10 g/l et 10 g/l + Cu, Zn) en fonction du temps de cure

Pour ce qui est des mélanges à base de pyrite, les comportements sont similaires à ceux à base de quartz entre 7 et 28 jours de cure (Figure 4.5). La concentration en sulfates dans l'eau des pores des mélanges à base de liant CP10 seul est quasi stable vers 5 g/l. Quant aux pâtes à base de liants CP10-laitier, on observe une quantité plus importante de sulfates à 7 jours qu'à 28 jours de cure. À 28 jours, la teneur en sulfates de l'eau des pores de tous les mélanges se situe entre 4 et 7 g/l. La principale différence avec les mélanges à base de quartz est qu'à 90 jours de cure, la teneur en sulfates réaugmente et est multipliée par 3 ou 5 selon les échantillons, en particulier pour le mélange à base de CP10-laitier, dopé aux métaux. Elle n'augmente que très peu dans les échantillons sans sulfates ajoutés dans l'eau de mélange (PG0 et PSG0). On peut poser l'hypothèse d'une oxydation de la pyrite ou une resolubilisation des sulfates précipités.

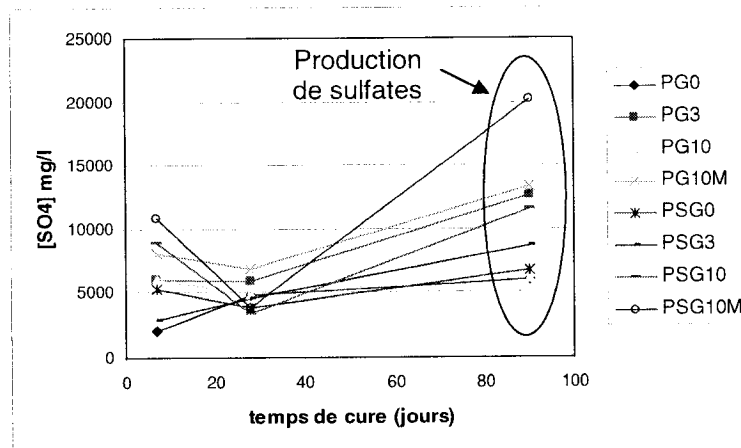


Figure 4.5 : Concentrations en sulfates dans l'eau des pores des pâtes à base de pyrite pour les deux liants CP10 (PG) et CP10-laitier (PSG) et pour les différentes concentration en sulfates ajoutés (0, 3, 10 g/l et 10 M : 10 g/l +Cu, Zn) en fonction du temps de cure

#### 4.2.2 Comportement des métaux : cuivre, zinc, plomb et fer

D'après l'analyse chimique élémentaire, le liant CP10 utilisé dans cette étude contient 0,01% de cuivre et 0,034% de zinc. Le laitier de haut fourneau ne contient ni cuivre ni zinc, c'est pourquoi tous les mélanges à base de CP10-laitier ne présentent quasiment ni cuivre, ni zinc dans leur eau de porosité. Au contraire, les mélanges à base de CP10 seul montrent une évolution des concentrations de ces deux ions métalliques. Lorsque le résidu est simulé par du quartz, à 7 jours de cure, seul le mélange sans ajout de sulfates, à liant CP10, contient du cuivre dans son eau interstitielle. Cette quantité s'annule à 28 jours de cure. Le cuivre précipite. Puis à 90 jours de cure, le cuivre apparaît à nouveau dans l'eau des pores des échantillons à liant CP10. Dans ces mélanges, plus la quantité de sulfates ajoutés augmente, plus la quantité de cuivre en solution diminue (Figure 4.6).

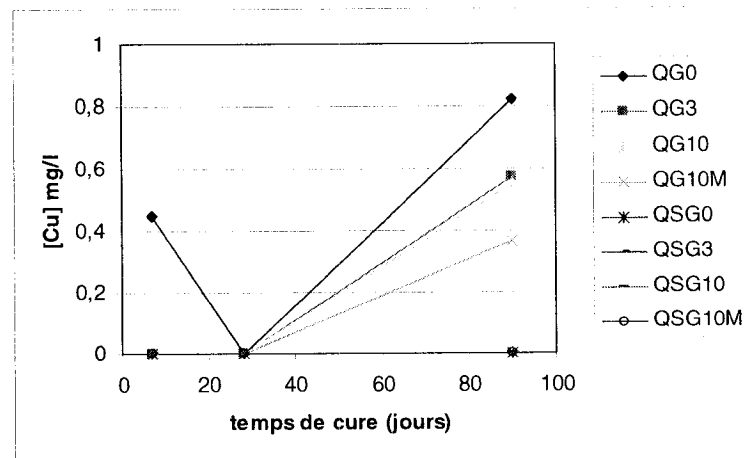


Figure 4.6 : Évolution de la concentration en cuivre dans l'eau des pores des remblais frais simulés à base de quartz en fonction du temps de cure

La concentration en zinc présente un maximum (5 mg/L) à 28 jours de cure pour tous les mélanges à base de quartz surtout pour le mélange à base de liant CP10 et une eau de mélange contenant 10 g/l de sulfates et dopée aux métaux (QG10M). Cet échantillon montre aussi la fixation la plus importante de zinc à 90 jours (Figure 4.7).

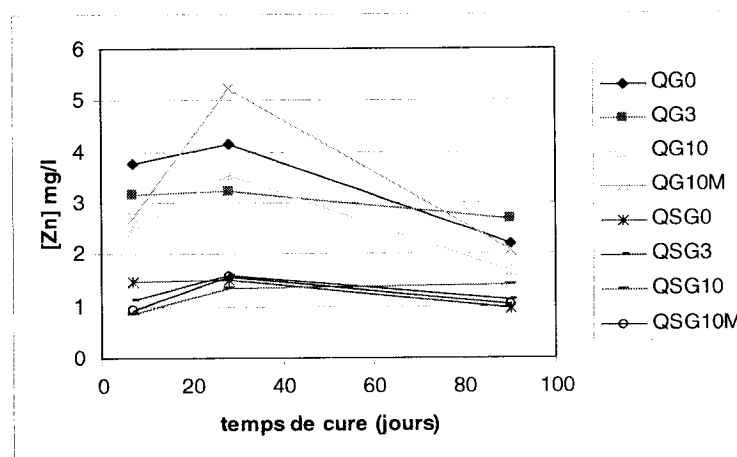


Figure 4.7 : Évolution de la concentration en zinc dans l'eau des pores des remblais frais simulés à base de quartz en fonction du temps de cure



Pour ce qui est des mélanges à base de pyrite, le cuivre n'est présent en solution que dans le cas du témoin sans sulfates ajoutés et avec un liant CP10 à 7 jours de cure. Le cuivre reste fixé dans la matrice solide pour tous les autres mélanges de 7 à 90 jours de cure. De même le zinc ne présente une concentration relativement importante que dans le même témoin à 7 jours de cure. Pour tous les autres mélanges, la teneur de zinc en solution est constante en fonction du temps de cure autour de 5 g/l.

Le plomb, métal très peu soluble comparé au cuivre et au zinc, n'est présent dans l'eau des pores uniquement dans les mélanges à base de pyrite et plus particulièrement dans les mélanges à base de liant CP10 seul. Dans les mélanges à base de CP10, plus la teneur en sulfates ajoutée est importante, plus la quantité de plomb dans la solution des pores est faible. La présence de sulfates semble induire une rétention du plomb, probablement sous forme de précipités sulfatés (cérusite).

Pour tous les mélanges, la concentration en fer dans l'eau des pores reste très faible. On peut considérer qu'il n'est pas présent dans l'eau des pores. Le pH fortement basique de l'eau des pores induit vraisemblablement la précipitation du fer.

#### 4.2.3 Évolution des autres éléments d'origine cimentaire : aluminium, calcium, silicium et magnésium

##### *Calcium*

Dans tous les mélanges à base de liant CP10-laitier, la concentration en calcium semble constante. Au contraire, dans les mélanges à base de CP10 seul, chaque mélange semble avoir un comportement différent. Lorsque le

résidu est fait de quartz, le mélange témoin sans sulfates ajoutés montre une concentration en calcium qui chute, preuve de l'incorporation du calcium dans les hydrates de ciment. La concentration en calcium de l'eau de porosité du mélange à eau de mélange E3 présente un maximum à 28 jours (Figure 4.8), accompagné d'une chute de résistance mécanique (cf. 4.1.1).

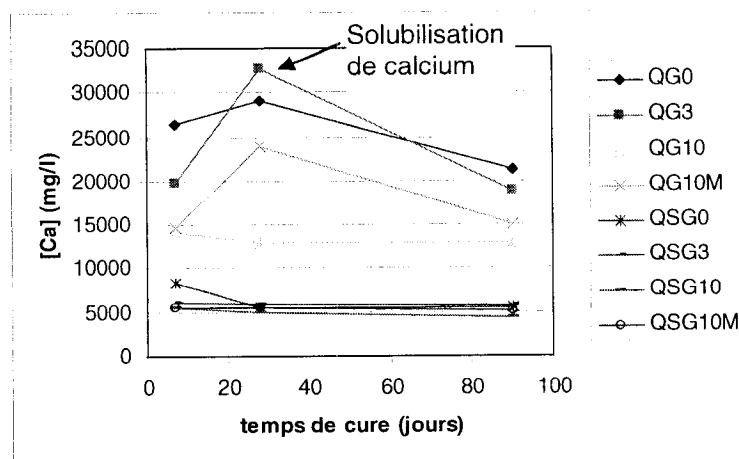


Figure 4.8 : Évolution de la concentration en calcium dans l'eau des pores des remblais frais simulés à base de quartz en fonction du temps de cure

La présence du sulfate induit un retard à l'hydratation. Par contre, avec l'eau de mélange E10, le retard semble moins important. On observe une différence de comportement entre les échantillons QG10 et QG10M. Il semble que le dopage en cuivre et zinc induise la présence d'une plus grande quantité de calcium en solution. Il est possible qu'il y ait substitution du calcium par du zinc dans certaines phases cimentaires (hydroxydes) comme souligné dans la littérature (Imyim, 2000). Toujours pour le liant CP10, lorsque le résidu est la pyrite, les comportements diffèrent. Pour le témoin, la concentration en calcium en solution augmente régulièrement en fonction du temps de cure. Il est probable que l'acidité générée par l'oxydation de la pyrite dissolve les phases cimentaires riches en calcium comme la portlandite. Le mélange PG3 présente

un minimum à 28 jours de cure. La concentration en calcium chute alors que la concentration en sulfates est stable malgré la production de sulfates par oxydation (Figure 4.9). Il y aurait précipitation de gypse ou d'ettringite.

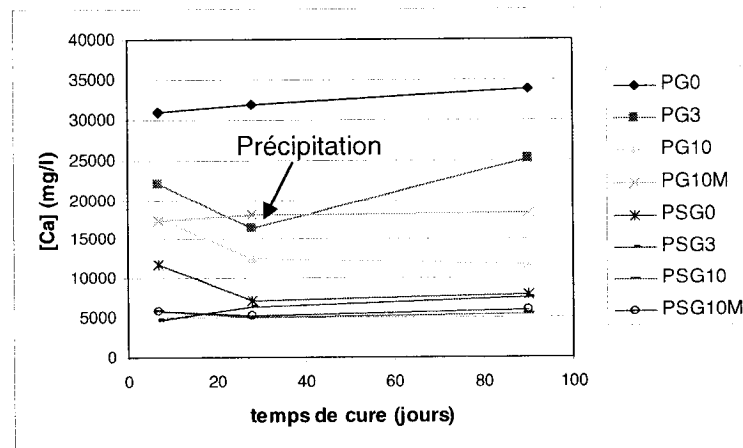


Figure 4.9 : Évolution de la concentration en calcium dans l'eau des pores des remblais frais simulés à base de pyrite en fonction du temps de cure

De même que pour les échantillons QG10 et QG10M, les échantillons PG10 et PG10M présentent des comportements qui, lorsque comparés, indiqueraient une concurrence entre le calcium et les métaux pour la précipitation de phases solides.

### Silice

À 7 jours de cure, la concentration en silice dans l'eau des pores des RMPC simulés est deux à quatre fois plus importante dans les mélanges à base de liants CP10-laitier et à eau de mélange E10 et E10M que dans les autres RMPC. On observe ici deux phénomènes : le retard à l'hydratation des liants pouzzolaniques comme le laitier par rapport au CP10 seul et le retard à l'hydratation du fait de la présence de sulfates. Après 28 jours de cure, la

concentration en silice se stabilise et décroît lentement, signe de l'incorporation de l'élément dans les CSH.

### *Aluminium*

Pour tous les mélanges à base de liant CP10 seul, la concentration en aluminium avoisine 50 mg/l à 7 jours de cure puis diminue progressivement. Quant aux mélanges à base de liants CP10-laitier, ils montrent une variation de cette concentration dépendant de la chimie de l'eau de mélange. Dans les mélanges à base de quartz et à base de liants CP10-laitier, les échantillons à eau de mélanges E10 et E10M présentent une concentration en aluminium en solution quatre fois inférieures au témoin sans sulfates à 7 jours de cure. Il se peut qu'il ait eu une précipitation massive d'une phase alumineuse (ettringite ?). Puis la concentration en aluminium de leur eau de porosité augmente jusqu'au niveau du témoin à 28 jours de cure et rediminue progressivement, suivant le comportement du mélange témoin.

Dans les pâtes à base de pyrite et à base de liant CP10-laitier, les évolutions de la concentration en aluminium sont plus complexes à interpréter. L'échantillon PSG10M suit la même évolution que QSG10M, celle du témoin et de PSG10 semble être stable et celle de PSG3 augmente. La stabilité du témoin pourrait être expliquée par un équilibre entre deux réactions, la dissolution de phases alumineuses par l'acidité et la formation d'ettringite qui précipiterait avec les sulfates formés par oxydation des sulfures. L'ajout de sulfates via les eaux de mélange E3 ou E10 ne suffit pas à rompre cet équilibre. Par contre, la présence de métaux dans l'eau E10M semble faire une différence.

### *Magnésium*

Les mélanges à base de liant CP10 seul contiennent peu de magnésium. La concentration de cet élément dans leur eau de porosité reste constante autour de 2 mg/l, valeur corrigée pour la dilution correspondant à une valeur de concentration proche de la limite de détection. Pour les mélanges à base de liants CP10-laitier, à 7 jours de cure, plus la quantité de sulfates ajoutée via l'eau de mélange est importante, plus la concentration en magnésium en solution sera élevée. Le phénomène est amplifié lorsque l'eau de mélange contient en plus de 10 mg/l de sulfates, du cuivre et du zinc. Ici encore, ces métaux pourraient se substituer à la place du magnésium dans les phases cimentaires. Lorsque le curage se poursuit, la concentration du magnésium dans l'eau de porosité des mélanges à base de liants CP10-laitier est identique à celle des mélanges.

#### 4.2.4 Bilan de la composition de l'eau de pores

- ◆ Oxydation probable de la pyrite.

##### **Sulfates**

- ◆ Incorporation progressive des sulfates dans les phases cimentaires selon des cinétiques d'hydratation propre à chaque liant pour les pâtes à base de quartz.
- ◆ Comportement identique pour les pâtes à base de pyrite jusqu'à 28 jours de cure et au-delà, retour de sulfates en solution.

##### **Métaux**

- ◆ Diminution de la concentration en cuivre induite par l'augmentation de la teneur en sulfates ajoutés pour les RMPC à base de CP10 et de quartz à 90 jours de cure.
- ◆ Absence du cuivre dans l'eau des pores des RMPC à base de pyrite excepté pour l'échantillon PG0\_7.
- ◆ Absence de zinc dans l'eau des pores des mélanges à base de pyrite et présence d'un maximum de zinc à 28 jours pour ceux à base de quartz.

##### **Éléments des phases cimentaires**

- ◆ Forte concentration constante en calcium pour toutes les eaux des mélanges à liant CP10-laitier. Concentration en calcium plus forte dans l'eau des mélanges à CP10. Maximum de concentration pour QG3-28. Minimum de concentration pour PG3\_28.
- ◆ Incorporation de la silice dans les hydrates en fonction de la vitesse d'hydratation des liants.
- ◆ Précipitation massive d'une phase alumineuse à 7 jours de cure pour les échantillons QSG10, QSG10M et PSG10M.

- ♦ La présence de sulfates ne favorise pas la formation de phases magnésiennes dans les mélanges à base de liant CP10-laitier à court terme.

### 4.3 Évolution de la minéralogie des RMPC

#### 4.3.1 Rappel sur la nomenclature cimentaire

Dans l'industrie des ciments, une nomenclature a été adoptée pour désigner les phases cimentaires. Elle est basée sur les oxydes. En voici les règles :

$C = CaO$     $S = SiO_2$     $A = Al_2O_3$     $F = Fe_2O_3$

$M = MgO$     $K = K_2O$     $\bar{S} = SO_3$     $N = Na_2O$

$T = TiO_2$     $P = P_2O_5$     $H = H_2O$     $\bar{C} = CO_2$

*Exemple* :  $C \bar{S} H_2$  représente le gypse ( $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ )

#### 4.3.2 Résultats issus de l'analyse au MEB couplée à l'EDS (MEB-EDS)

L'analyse MEB-EDS se base sur la morphologie des phases observées (image en électrons secondaires) et leur chimie (spectre EDS suivi d'une semi-quantification). La semi-quantification en microanalyse se fait sans standard avec l'oxygène dosé par stoechiométrie. L'hydrogène ne peut être dosé par cette méthode. Pour identifier les phases analysées, on compare la quantification élémentaire EDS (en pourcentage atomique) avec les données de la littérature. Les analyses MEB-EDS ont été réalisées sur les échantillons curés à 90 jours, à base de quartz, pour les deux types de liant avec les eaux de mélanges E0 et E10M. Il apparaît que la teneur en quartz résiduel est faible donc que la séparation par tamisage à 25  $\mu m$  a été efficace.



### *Échantillons QG0\_90 et QG10M\_90*

L'échantillon QG0\_90 a révélé la présence de deux types de phases cimentaires bien cristallisées de forme hexagonale. Il s'agit de la portlandite (Figure 4.10) et du  $C_2AH_8$  (AFm). On les distingue par le fait que le  $C_2AH_8$  (Figure 4.11 #1 et #4) cristallise en plaquettes hexagonales très fines. Les CSH observés sont souvent amorphes et en partie substitués par de l'aluminium (CASH). On a pu noter la présence d'hydrogrenat-Fe de formule générale  $C_3A_{1-x}F_xSH_4$  et une autre phase AFm,  $C_4A\bar{S}H$ , communément appelé monosulfate (Figure 4.12 #1 et #9). On retrouve aussi des agrégats de calcite plus ou moins bien cristallisés, dus fort probablement à la carbonatation du RMPC par le  $CO_2$  de l'air. Il n'a pas été observé de phases concentrées en cuivre ou en zinc. Soit ces éléments sont disséminés dans tout l'échantillon en trop faible quantité pour être détecté, soit ils sont concentrés dans des grains qui n'ont pas pu être mis en évidence. Toutefois, la première hypothèse semble la plus plausible, puisque dans toutes les analyses, le cuivre est présent en faible teneur, très proche de la limite de détection de l'EDS (0,1 à 0,2% atomique).

L'échantillon QG10M\_90 (renfermant des sulfates et métaux) semble moins bien cristallisé que le précédent. Il est plus difficile de mettre en évidence des grains de phases cimentaires pures. La différence la plus notable avec l'échantillon QG0\_90 est l'omniprésence de l'ettringite en baguette isolée ou en amas (Figure 4.15). Cette observation est analogue à celle faite dans Fried (2004) où l'augmentation de la concentration en sulfates dans l'eau de mélange a entraîné l'augmentation de la quantité d'ettringite produite dans le RMPC. La portlandite se présente en cristaux hexagonaux (plaquettes) de plus petite taille que dans l'échantillon QG0\_90 (Figure 4.14 #3).



Figure 4.10 : Image MEB en mode électrons rétrodiffusés montrant un grain de portlandite bien cristallisé de l'échantillon QG0\_90 (x2500)

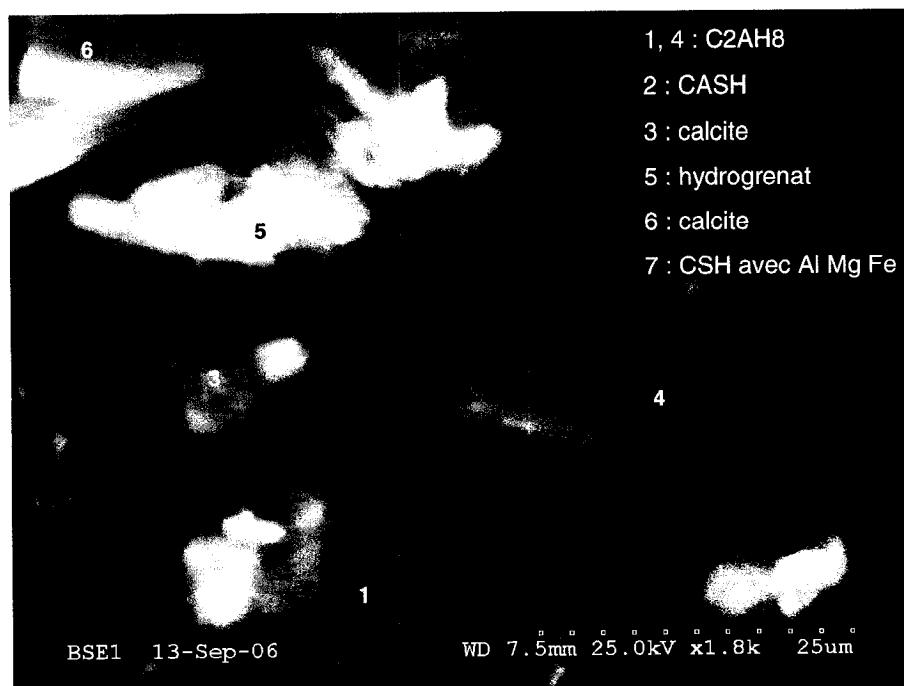


Figure 4.11 : Image MEB en mode électrons rétrodiffusés montrant un ensemble de phases cimentaires de l'échantillon QG0\_90 avec localisation des points d'analyse EDS (x1800)

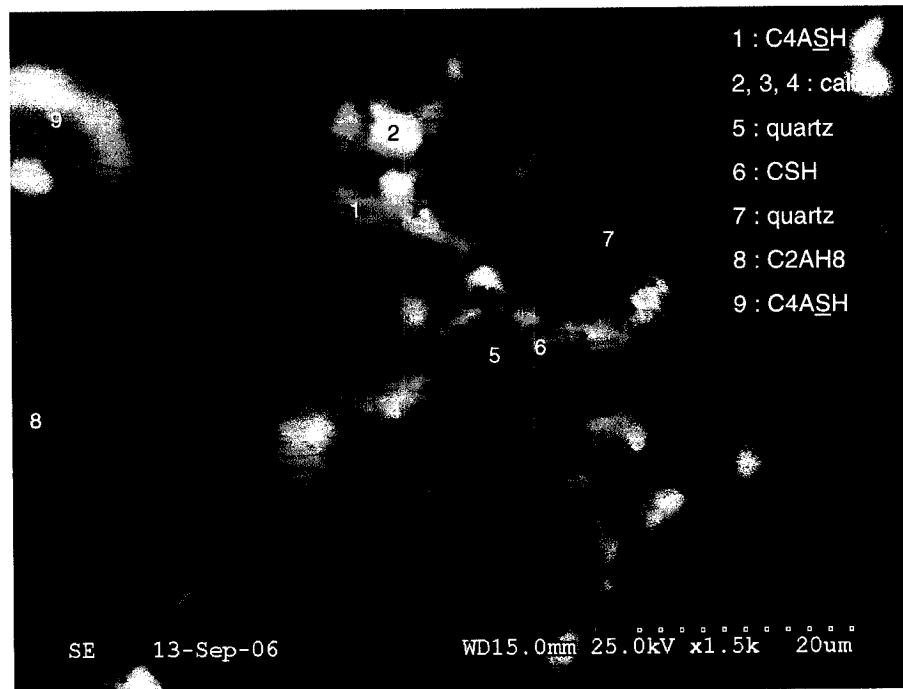


Figure 4.12 : Image MEB en mode électrons secondaires montrant un ensemble de phases cimentaires de l'échantillon QG0\_90 avec localisation des points d'analyse EDS (x1500)

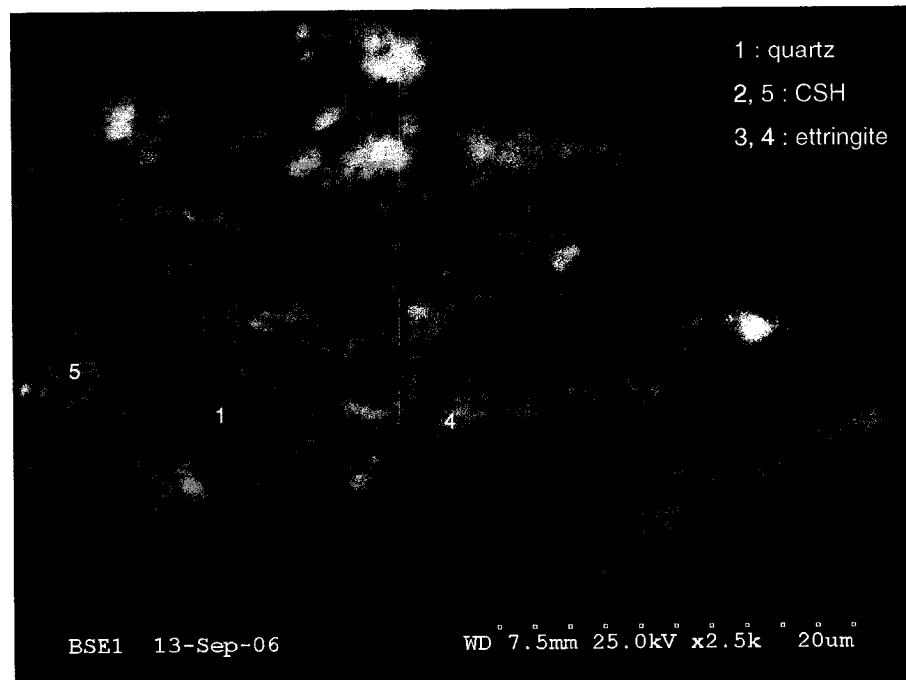


Figure 4.13 : Image MEB en mode électrons rétrodiffusés montrant des dépôts de phases cimentaires sur grain de quartz dans l'échantillon QG10M\_90 avec localisation des points d'analyse EDS (x2500)

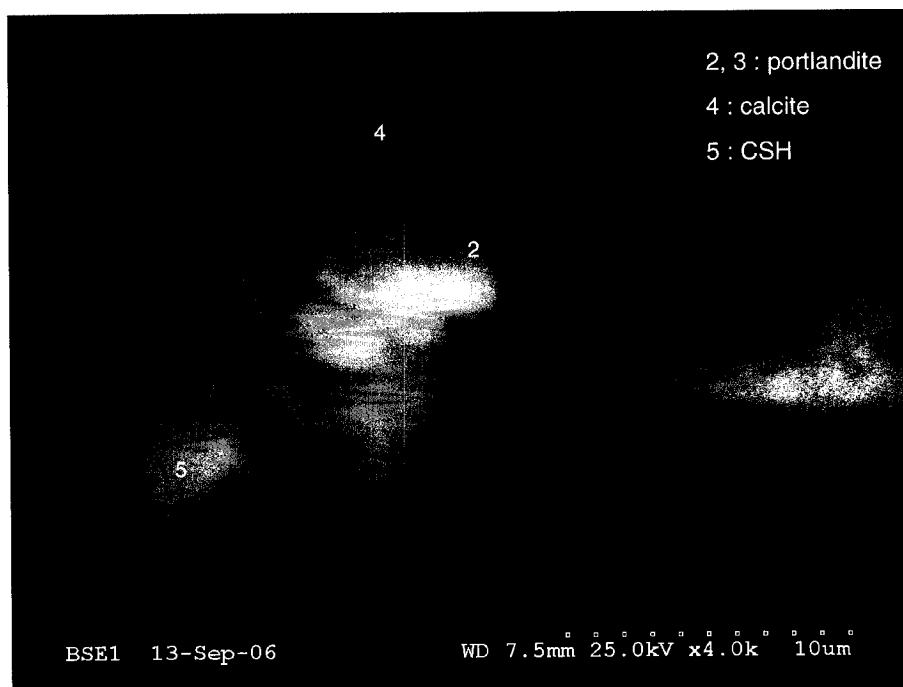


Figure 4.14 : Image MEB en mode électrons rétrodiffusés montrant un ensemble de phases cimentaires en agrégats dans l'échantillon QG10M\_90 avec localisation des points d'analyse EDS (x4000)



Figure 4.15 : Image MEB en mode électrons rétrodiffusés montrant des grains d'ettringite cristallisée sous forme de baguettes foisonnantes dans l'échantillon QG10M\_90 (x7000)

*Échantillons QSG0\_90 et QSG10M\_90*

L'échantillon QSG0\_90 est celui à base de liant CP10-laitier sans sulfates dans l'eau de mélange. Les produits d'hydratation des ciments contenant du laitier sont encore assez mal connus. La Figure 4.16 montre un ensemble de phases cimentaires plutôt amorphes. Les points d'analyse EDS réalisés montrent que ces phases ont des compositions assez voisines en proportion atomique. Elles sont composées exclusivement de magnésium, aluminium, silice, calcium et oxygène. Il n'a pas été possible d'attribuer un minéral connu correspondant à leurs proportions atomiques. Pour la suite de l'étude, cette phase sera nommée la phase « MG » pour sa forte teneur en magnésium.

Brew et Glasser (2005a) ont mentionné l'apparition, lors de l'hydratation de liant à base de laitier, d'une phase similaire aux CSH qu'ils nomment MSH pour silicates de magnésium hydratés. Dans ce gel, le ratio Mg/Si varie entre 4:1 et 1:1. Il est possible que la phase « MG » soit des MSH avec des éventuelles substitutions à l'aluminium et au calcium. Il peut aussi être possible que les analyses EDS correspondent à un mélange de MSH avec des CASH. Toujours dans l'échantillon QSG0\_90, des grains de CSH amorphes et de la calcite, témoin d'une carbonatation de l'échantillon ont été mis en évidence (Figure 4.17).

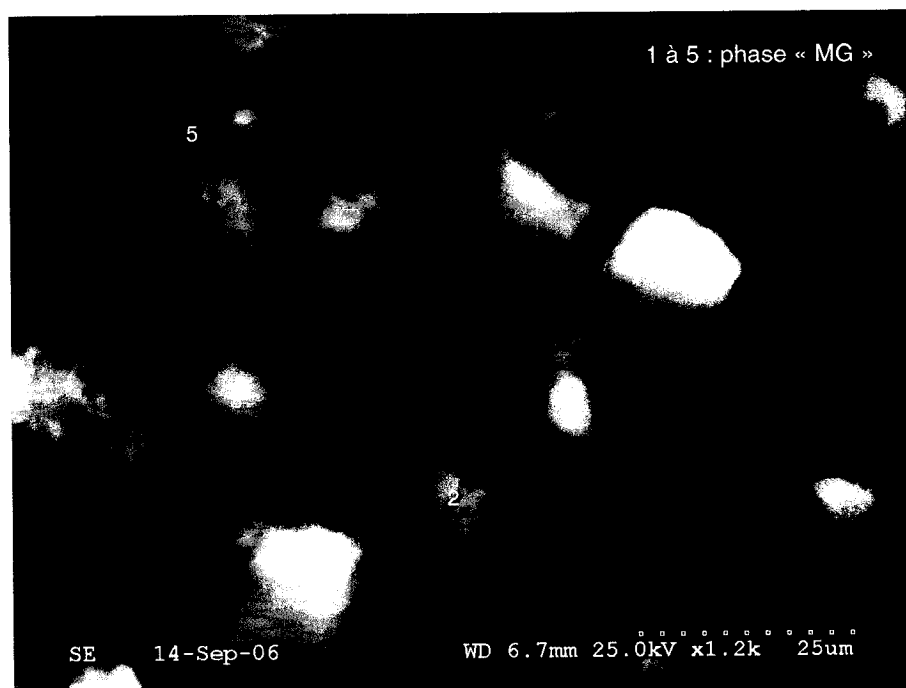


Figure 4.16 : Image MEB en mode électrons secondaires montrant un ensemble de phases cimentaires de l'échantillon QSG0\_90 et avec localisation des points d'analyse EDS (x 1200)

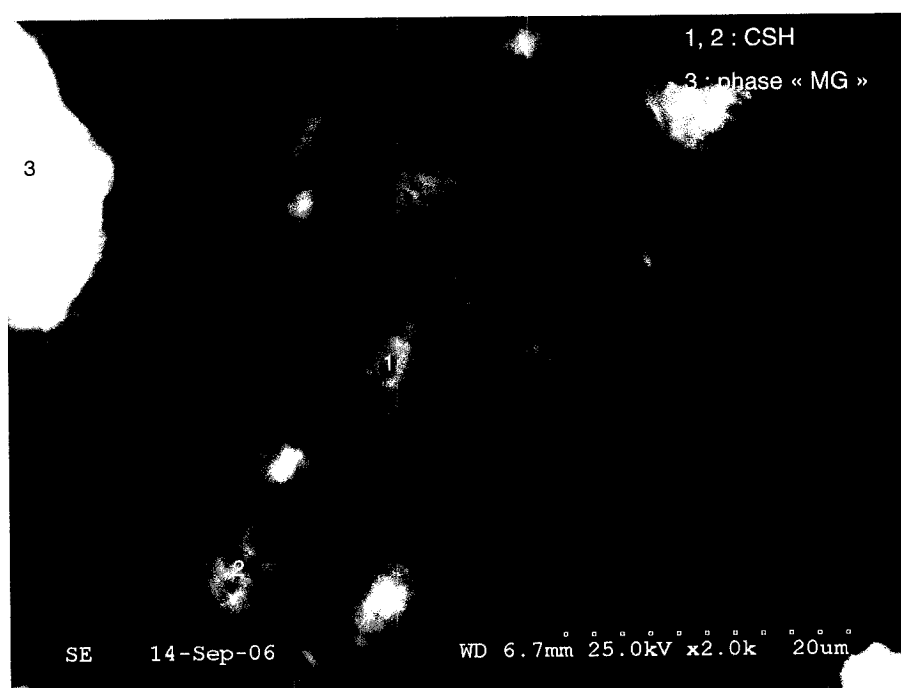


Figure 4.17 : Image MEB en mode électrons secondaires permettant la comparaison de différents grains de phases cimentaires de l'échantillon QSG0\_90 avec localisation des points d'analyse EDS (x2000)

De la même façon que l'échantillon QG10M\_90, l'échantillon QSG10M\_90 montre une grande proportion de baguettes d'ettringite dans sa composition par rapport au témoin sans sulfates ajoutés (QSG0\_90). On retrouve des grains de type phase « MG » dont la teneur en soufre pour certains est plus élevée que celle du témoin. Une phase MSH a été localisée dans l'image présentée à la Figure 4.18 #5. Cette phase semble soit avoir subi des substitutions intraminérales en calcium, aluminium et soufre, soit être associée à une petite quantité d'ettringite. La Figure 4.19 #5 et #6 montrent une phase amorphe où beaucoup d'éléments chimiques sont associés ensemble. Les résultats des analyses sont présentés dans le Tableau 4.1.

Tableau 4.1 : Analyses EDS pour les point #5 et #6 de la Figure 4.16

<b>Éléments</b>	<b>#5 (% atomique)</b>	<b>#6 (% atomique)</b>
<b>O</b>	44.47	50.73
<b>Mg</b>	16.76	15.05
<b>Al</b>	11.13	9.78
<b>Si</b>	13.14	12.51
<b>S</b>	4.59	3.67
<b>Ca</b>	6.19	5.49
<b>Ti</b>	0.65	0.56
<b>Mn</b>	1.63	1.01
<b>Fe</b>	0.75	0.78
<b>Cu</b>	0.68	0.42

Cette phase dite « phase multiélémentaire 1 » contient majoritairement oxygène, magnésium, silice et aluminium. Elle contient aussi du calcium, du soufre et, en faible quantité, du titane, du manganèse, du fer et du cuivre. Connaissant la capacité des CSH à fixer les métaux et à substituer des atomes par d'autres, il est possible que les MSH aient le même type de comportement et que cette phase soit un MSH très évolué avec beaucoup de substitutions et retenant des métaux.

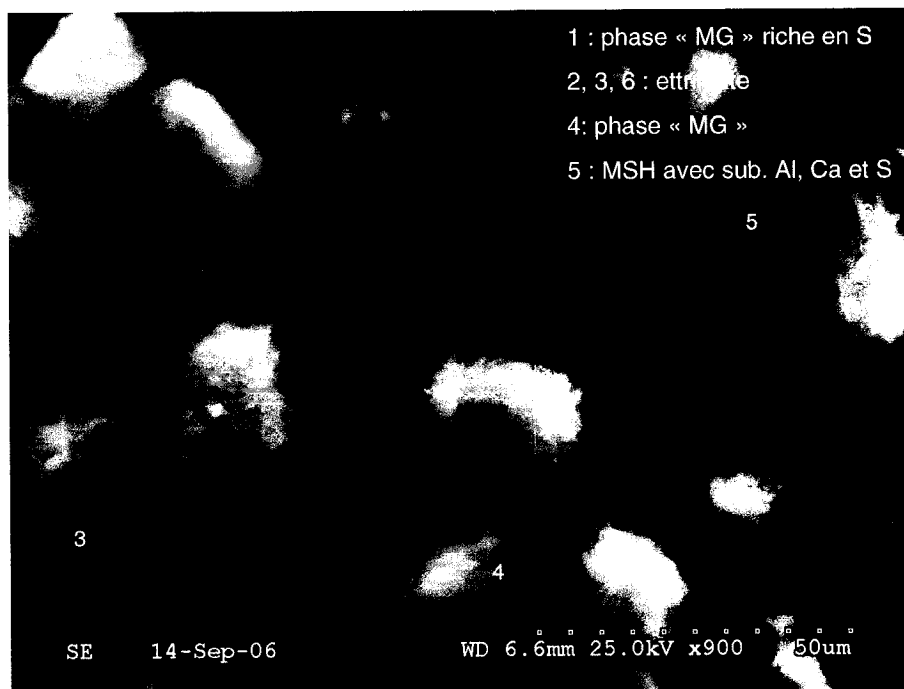


Figure 4.18 : Image MEB en mode électrons secondaires montrant un ensemble de phases cimentaires de l'échantillon QSG10M\_90 avec localisation des points d'analyse EDS (x900)

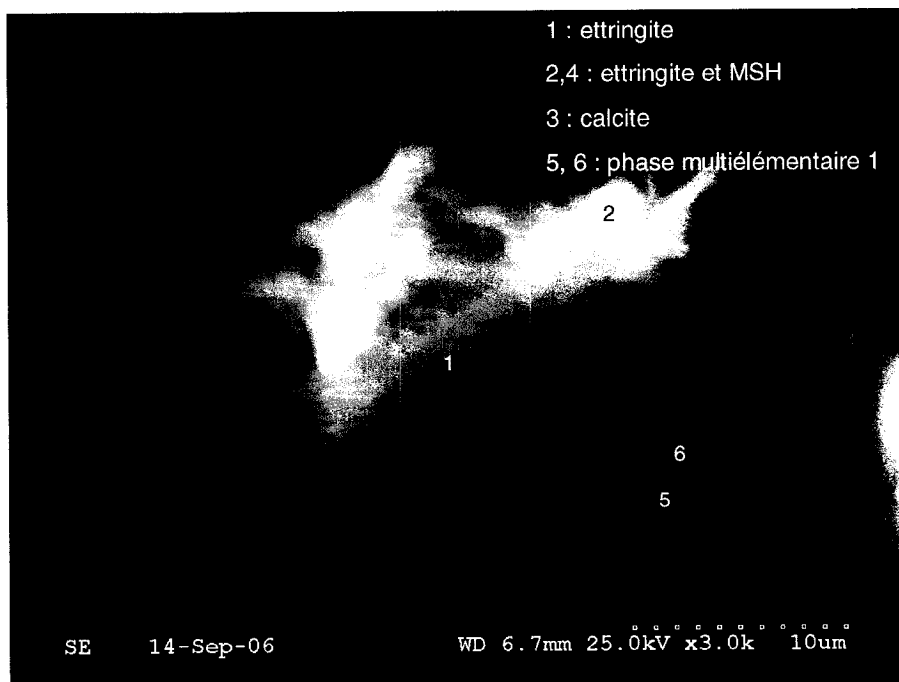


Figure 4.19 : Image MEB en mode électrons secondaires montrant un amas d'ettringite dans l'échantillon QSG10M\_90 avec localisation des points d'analyse EDS (x3000)



Les échantillons de « concentrés » de phases cimentaires de RMPC ont été métallisés au carbone. La métallisation, du fait du relief des échantillons, n'est pas toujours régulière, ce qui a pu occasionner des zones de charge qui rendent la qualité des images parfois moins optimales.

Il faut de même rester prudent face aux résultats d'analyse aux rayons X (EDS) du fait de la très petite taille des phases étudiées comparée à la taille de la poire d'excitation de la sonde électronique. La zone d'analyse étant de quelques  $\mu\text{m}^3$ , il peut arriver d'analyser plusieurs phases différentes en même temps.

#### 4.3.3 Résultats issus de la spectrométrie FTIR

La réalisation de spectres FTIR sur les « concentrés » de phases cimentaires permet de compléter l'étude des phases présentes. En général, pour un même mélange, les spectres FTIR des RMPC varient peu en fonction du temps de cure. On observe l'augmentation de l'intensité de certains pics du spectre lorsque le temps de cure augmente, c'est-à-dire une proportion plus importante dans l'échantillon des phases correspondant à ces pics.

Les zones d'intérêts sont les zones  $800$  à  $1200\text{ cm}^{-1}$  pour les sulfates,  $1200$  à  $1600\text{ cm}^{-1}$  pour les carbonates et hydrates et enfin,  $3200$  à  $4000\text{ cm}^{-1}$  pour les hydrates conformément aux données de la littérature (cf section 2.3.2). Pour l'interprétation, les spectres FTIR des liants utilisés dans cette étude ont été réalisés sur des pâtes pures hydratées à 28 jours (échantillon témoin).

##### *Zone $800$ à $1200\text{ cm}^{-1}$ : les sulfates*

Certains spectres présentent des particularités quand à l'évolution des pics infrarouges en fonction du temps de cure pour un même échantillon. Sur la

Figure 4.20, autour de  $1100\text{ cm}^{-1}$ , on peut observer que la composition de surface en phases sulfatées varie selon le temps de cure dans l'échantillon QG0.

D'après la littérature, le gypse et l'ettringite peuvent aisément être différenciés à l'aide d'un spectre FTIR. Le gypse est mis en évidence par un doublet à  $1145\text{--}1120\text{ cm}^{-1}$  alors que l'ettringite est représentée par un singlet à  $1120\text{ cm}^{-1}$  (Taylor, 1990 ; Farcas et Touzé, 2001).

Dans la Figure 4.20, à 7 jours de cure, on observe la prédominance du pic de l'ettringite par rapport au pic du gypse. À 28 jours, le gypse est présent en quantité plus importante et à 90 jours, l'ettringite prédomine à nouveau. Ce phénomène peut être mis en évidence pour tous les mélanges à base de quartz et CP10. Il est aussi rencontré pour les pâtes à liant CP10-laitier mais de façon atténuée. Cette alternance en terme d'occurrence de ces phases sulfatées est liée au mécanisme d'hydratation du CP10. Un phénomène similaire peut être mis en évidence dans les RMPC à base de pyrite. Pour tous les mélanges, on assiste à la disparition progressive du gypse avec le curage probablement au profit de l'ettringite.

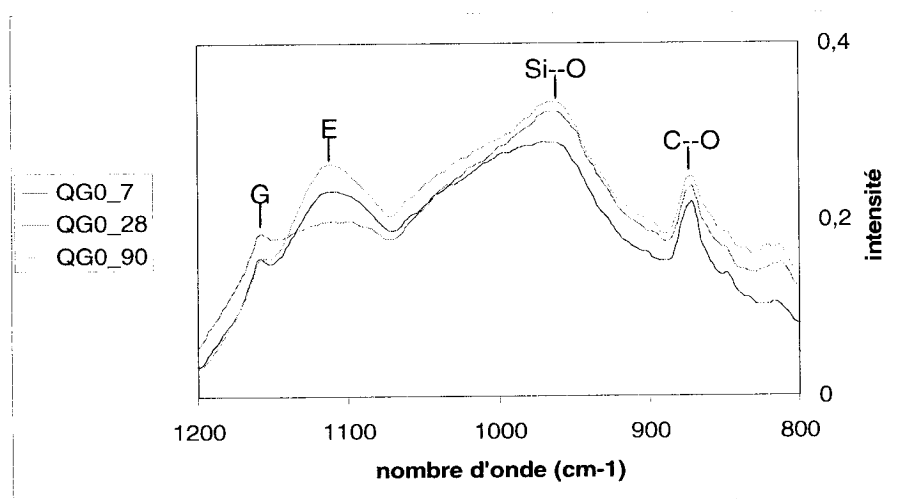


Figure 4.20 : Détail de la zone  $800\text{--}1200\text{ cm}^{-1}$  des spectres FTIR pour le mélange témoin QG0 aux trois temps de cure (E : ettringite, G : gypse)

Pour une même durée de cure, lorsqu'on compare les échantillons en fonction de la chimie de l'eau de mélange, on observe que la quantité de phases sulfatées augmente avec la concentration en sulfates de l'eau de mélange. Pour les mélanges à base des eaux E0 et E3, le gypse est présent avec l'ettringite et pour E10 et E10M, le gypse diminue en proportion au bénéfice de l'ettringite (Figure 4.21). Ce phénomène est observé pour tous les temps de cure des RMPC QG.

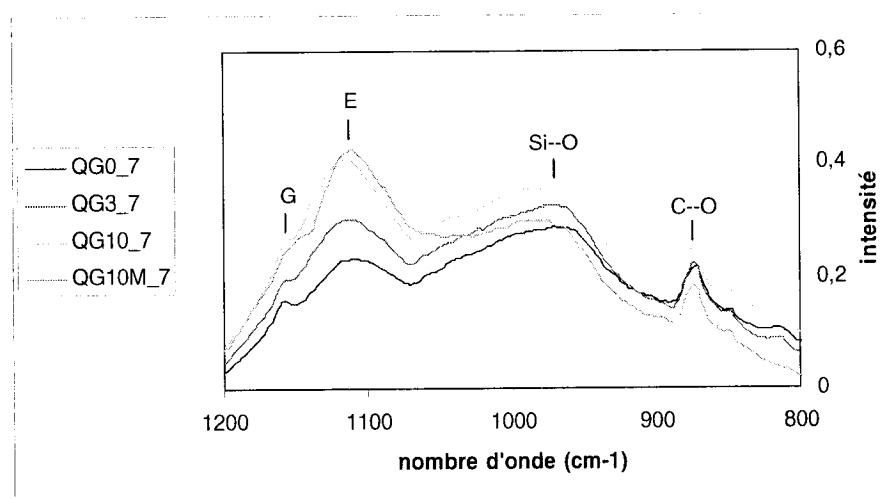


Figure 4.21 : Détail de la zone  $800\text{--}1200\text{ cm}^{-1}$  des spectres FTIR pour les échantillons QG\_7 (G : gypse, E : ettringite)

On observe le même comportement pour les échantillons à base de quartz et CP10-laitier. De plus, le pic du gypse disparaît entièrement à 90 jours de cure pour les échantillons contenant le plus de sulfates dans leur recette et ce probablement au profit de l'ettringite. Le pic du gypse est beaucoup moins évident sur les spectres des RMPC à base de pyrite et de liant CP10 ou CP10-laitier. Mais il semble diminuer encore lorsque la concentration en sulfates ajoutés augmente. Dans ces mélanges, la proportion d'ettringite augmente en fonction de la teneur en sulfates de l'eau de mélange.

De plus, si on porte attention au pic correspondant à la liaison Si--O des CSH de la Figure 4.21, on peut voir que l'intensité du pic augmente avec la teneur en sulfates ajoutés excepté pour le mélange QG10M. Les métaux peuvent remplacer les atomes de silice dans les tétraèdres des CSH (Moulin, 1999), ce qui ferait diminuer l'intensité du pic correspondant. Cette observation n'est valable que pour les mélanges QG à 7 jours de cure. Ce phénomène est absent des pâtes PG. Dans celles-ci, l'intensité des pics correspondants aux sulfates augmente avec la teneur en sulfates. Celle de l'échantillon PG10M est encore supérieure à celle de l'échantillon PG10. Par contre, le phénomène décrit pour les pâtes QG, peut être mis en évidence dans toutes les pâtes à base de CP10-laitier. En effet, dans ces mélanges, au pic d'intensité  $960\text{ cm}^{-1}$ , les intensités les plus importantes au niveau du pic appartiennent aux échantillons témoins ou à l'eau de mélange E3. Il semble que la présence de sulfates et de métaux ralentisse la production de CSH.

#### *Zones 1200 à 1600 $\text{cm}^{-1}$ : les carbonates et hydrates*

Comme la Figure 4.22 le montre, les principaux pics d'intérêt sont :

- la liaison C--O de la calcite à  $1421\text{ cm}^{-1}$  (Farcas et Touzé, 2001) ;
- la portlandite à  $1477\text{ cm}^{-1}$  et/ou les CSH à  $1484\text{ cm}^{-1}$  (Farcas et Touzé, 2001) ;
- des aluminates de calcium hydratés CAH par un doublet  $1420\text{-}1370\text{ cm}^{-1}$  ( $\text{C}_3\text{AH}_6$ ) ou  $1427\text{-}1377\text{ cm}^{-1}$  ( $\text{C}_4\text{AH}_{13}$ ) (Farmer, 1974).

La liaison C--O de la calcite est omniprésente dans nos échantillons du fait de la carbonatation des pâtes sous l'action du  $\text{CO}_2$  de l'atmosphère. De même, l'intensité du pic correspondant aux CSH et aux phases hydratées de façon générale augmente en fonction du temps de cure et de la teneur en sulfates

ajoutés dans l'eau de mélange pour tous les échantillons. La proportion de CAH varie peu en fonction du temps de cure.

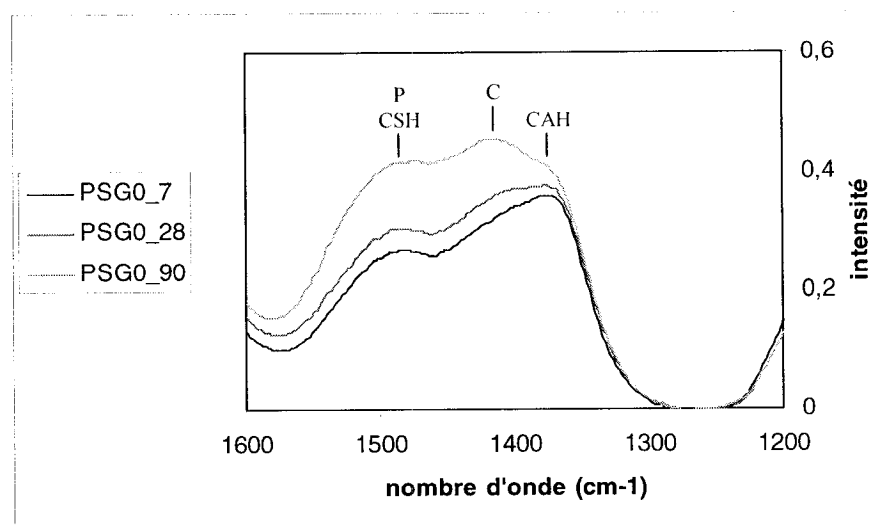


Figure 4.22 : Détails de la zone  $1200\text{-}1400\text{ cm}^{-1}$  des spectres FTIR de l'échantillon PSG0 à différents temps de cure (P : portlandite, C : calcite)

L'épaule du pic de la calcite à  $1377\text{ cm}^{-1}$ , correspondant aux CAH, est plus difficile à mettre en évidence dans les mélanges à base de liant CP10 comparé à ceux à base de liants CP10-laitier (Figure 4.22). L'intensité du pic de la calcite y est moins importante. Toutefois, l'épaule n'est présent que dans le cas des mélanges à base d'eau de mélange E0 et E3. Il disparaît pour une concentration en sulfates ajoutés plus élevée (eaux E10 et E10M).

#### *Zones $3200\text{ à }3800\text{ cm}^{-1}$ : les hydrates*

L'échantillon QG0 (Figure 4.23) montre la plus grande diversité de phases cimentaires hydratées dans la zone  $3200\text{ à }3800\text{ cm}^{-1}$ . Sont représentés :

- l'ettringite à  $3417$ ,  $3575$  et  $3668\text{ cm}^{-1}$  (Van der Marel et Beutelspacher, 1976) ;
- les CSH à  $3443\text{ cm}^{-1}$  (Farcas et Touzé, 2001) ;

- le gypse à  $3540\text{ cm}^{-1}$  (Van der Marel et Beutelspacher, 1976) ;
- le  $\text{CASH}$ , hydrate de sulfate-aluminate de calcium, contenant du fer à  $3620\text{ cm}^{-1}$  (Farmer, 1974) ;
- la portlandite à  $3645\text{ cm}^{-1}$  (Farcas et Touzé, 2001).

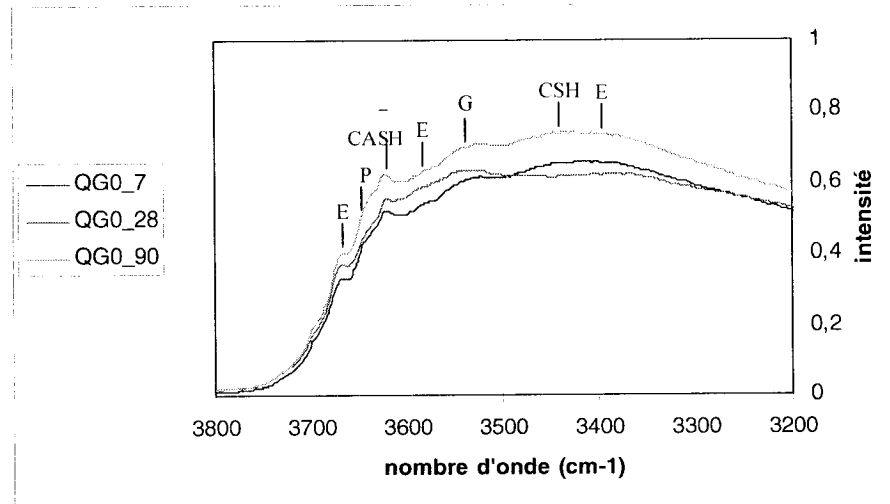


Figure 4.23 : Détail de la zone  $3200\text{-}3800\text{ cm}^{-1}$  des spectres FTIR de l'échantillon QG0 (E : ettringite, G : gypse, P : portlandite)

Pour tous les mélanges à base de quartz et de CP10, on confirme la diminution de l'intensité du pic de l'ettringite à 28 jours de cure. À part cela, la proportion d'hydrates augmente, tel que pressenti, avec le temps de cure. Ce phénomène est aussi généralisable aux mélanges à base de quartz et de CP10-laitier excepté pour l'échantillon QSG10M pour lequel le  $\text{CASH}$  est présent à 7 et 90 jours mais absent à 28 jours de cure. Les mélanges à base de CP10-laitier montrent une faible diversité de phases hydratées par rapport au liant CP10.

Pour ce qui est des mélanges à base de pyrite, l'intensité des pics est maximale à 28 jours de cure et diminue à 90 jours (Figure 4.24). L'acidité produite par l'oxydation de la pyrite peut entraîner la dissolution des phases cimentaires hydratées. Ceci est valable pour les deux types de liant.

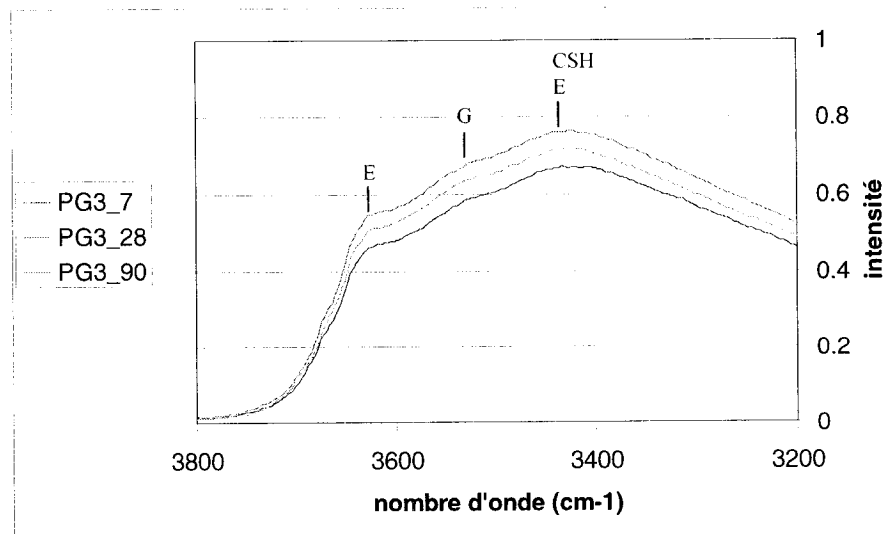


Figure 4.24 : Détail de la zone  $3200\text{-}3800\text{ cm}^{-1}$  des spectres FTIR de l'échantillon PG3 (E : ettringite, G : gypse)

L'effet de l'augmentation de la concentration en sulfates ajoutés entraîne une augmentation de l'intensité des pics de l'ettringite et du CASH mais celle de la portlandite et du gypse diminue dans les mélanges QG quelque soit la durée de cure. Le mélange PG montre la même évolution sauf que, dans ce cas, l'intensité du pic du gypse augmente avec la concentration en sulfates ajoutés. Les échantillons dopés aux métaux montrent en général une intensité des pics d'hydrates plus importante que les autres mélanges. Ceci est valable pour tous les mélanges PG et pour les mélanges QG à faible temps de cure (7 et 28).

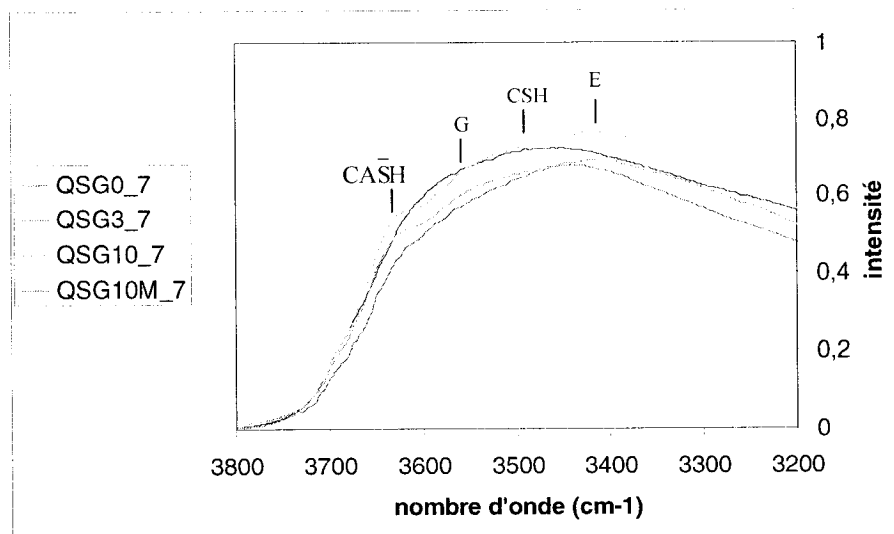


Figure 4.25 : Détails de la zone 3200-3800  $\text{cm}^{-1}$  des spectres FTIR des échantillons QSG\_7

Les mélanges à base de CP10-laitier (quartz et pyrite) ont un comportement particulier à 7 jours de cure (Figure 4.25). Le mélange témoin ne met en évidence aucune phase hydratée. On observe un pic très large centré sur la valeur du pic des CSH. Pour le mélange à eau de mélange E3, l'ettringite commence à apparaître mais c'est pour les grandes concentrations en sulfates ajoutés (E10, E10M) qu'on voit le pic de l'ettringite se détacher nettement. Ce phénomène est caractéristique de la lenteur d'hydratation du laitier. Le RMPC contenant une eau de mélange E10M présente une intensité inférieure à celui à eau de mélange E10. La présence des métaux ralentit la production de phases cimentaires hydratées à 7 jours. À 28 jours, il n'y a pas de d'autre pic que celui des CSH dans le cas des mélanges à base de quartz. Pour ceux à base de pyrite, à 28 jours, on observe une seule phase cimentaire supplémentaire, c'est le CASH dans le cas des échantillons PSG10 et PSG10M. Cette phase n'apparaît qu'à 90 jours de cure pour les mélanges QSG10 et QSG10M.



#### 4.3.4 Résultats issus de l'analyse au DRX

Dans les concentrés de phases cimentaires après tamisage, il subsiste une certaine quantité de quartz ou de pyrite. Cependant, fort heureusement, leur signal ne camoufle pas le signal des phases cimentaires avec cette méthode d'analyse.

##### *Mélanges à base de quartz et à liant CP10*

Dans tous les mélanges à base de quartz et contenant le liant CP10, la phase cimentaire bien cristallisée majoritaire est la portlandite comme il est possible de l'observer sur la Figure 4.26. Sa proportion dans les mélanges, déterminée par quantification Rietveld (Figure 4.28), montre un maximum à 28 jours de cure. Plus l'eau de mélange est sulfatée, plus la quantité de portlandite diminue. Il y a concurrence pour le calcium entre la précipitation de cette phase et des phases sulfatées.

L'ettringite est présente dans tous les mélanges à 7 jours de cure. Elle disparaît à 28 jours de cure excepté pour les pâtes faite avec une eau de mélange à forte teneur en sulfates (E10 et E10M). À 90 jours de cure, elle est présente et sa quantité augmente avec la teneur en sulfates de l'eau de mélange (Figure 4.27). Il est probable qu'à 28 jours de cure, l'ettringite primaire ait été totalement consommée pour former les phases Afm. Ensuite, il y a formation d'ettringite secondaire par réaction du gypse avec les phases  $C_3A$ . On observe aussi l'augmentation de la quantité d'ettringite avec la teneur en sulfates de l'eau de mélange. Pour ce qui est du gypse, il est présent en faible quantité dans la majorité des RMPC excepté dans l'échantillon QG3 à 7 jours de cure. Sa proportion décroît avec le temps de cure sauf pour les échantillons QG10 et QG10M à 90 jours de cure (Figure 4.27). Ce phénomène pourrait

indiquer une rétention des métaux lors de la précipitation des sulfates métalliques car le mélange fait avec l'eau E10M contient une plus faible quantité de gypse comparée au mélange à eau E10.

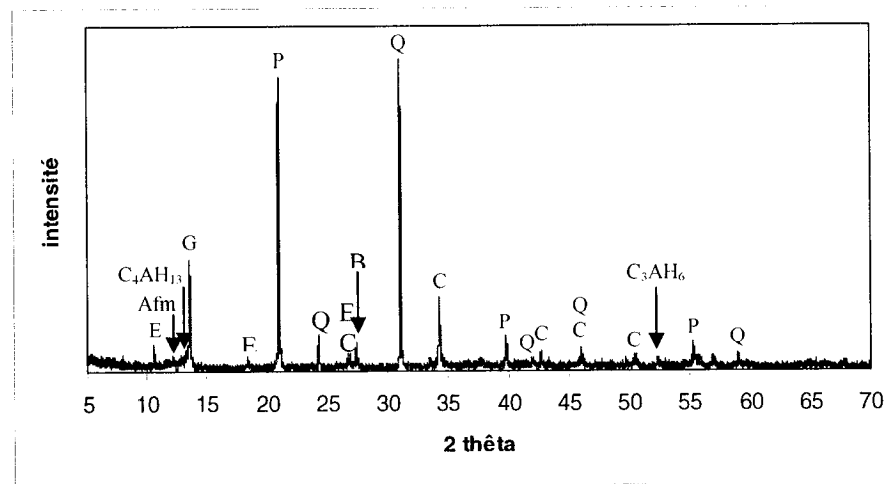


Figure 4.26 : Exemple de spectre DRX, échantillon QG0\_90 (E : ettringite, G : gypse, P : portlandite, Q : quartz, C : calcite, B : bernalite)

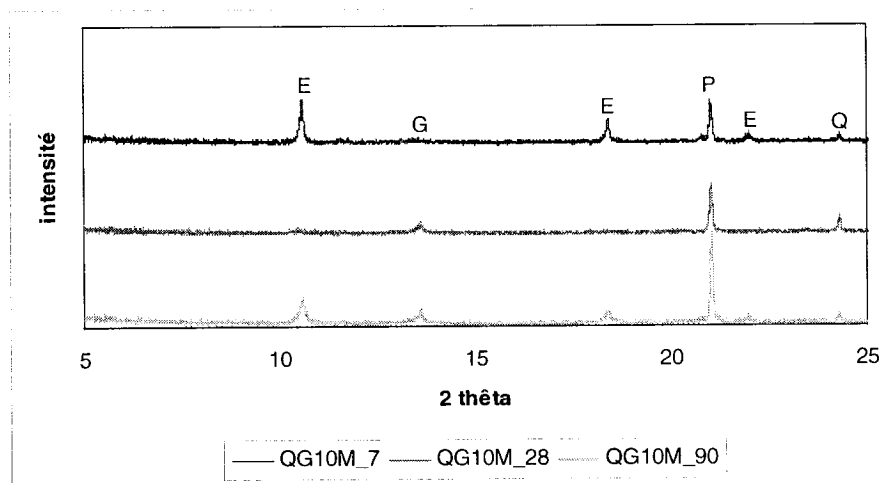


Figure 4.27 : Évolution de l'intensité des pics de l'ettringite (E), du gypse (G) et de la portlandite (P) dans l'échantillon QG10M en fonction du temps de cure

La calcite est omniprésente dans les RMPC étudiés dans ce projet du fait de la carbonatation des pâtes par le dioxyde de carbone atmosphérique. Les échantillons n'ont pas été préservés contre le phénomène. Ceci laisse penser que les quantités de portlandite et CSH peuvent être sous-estimées car une partie subie la carbonatation.

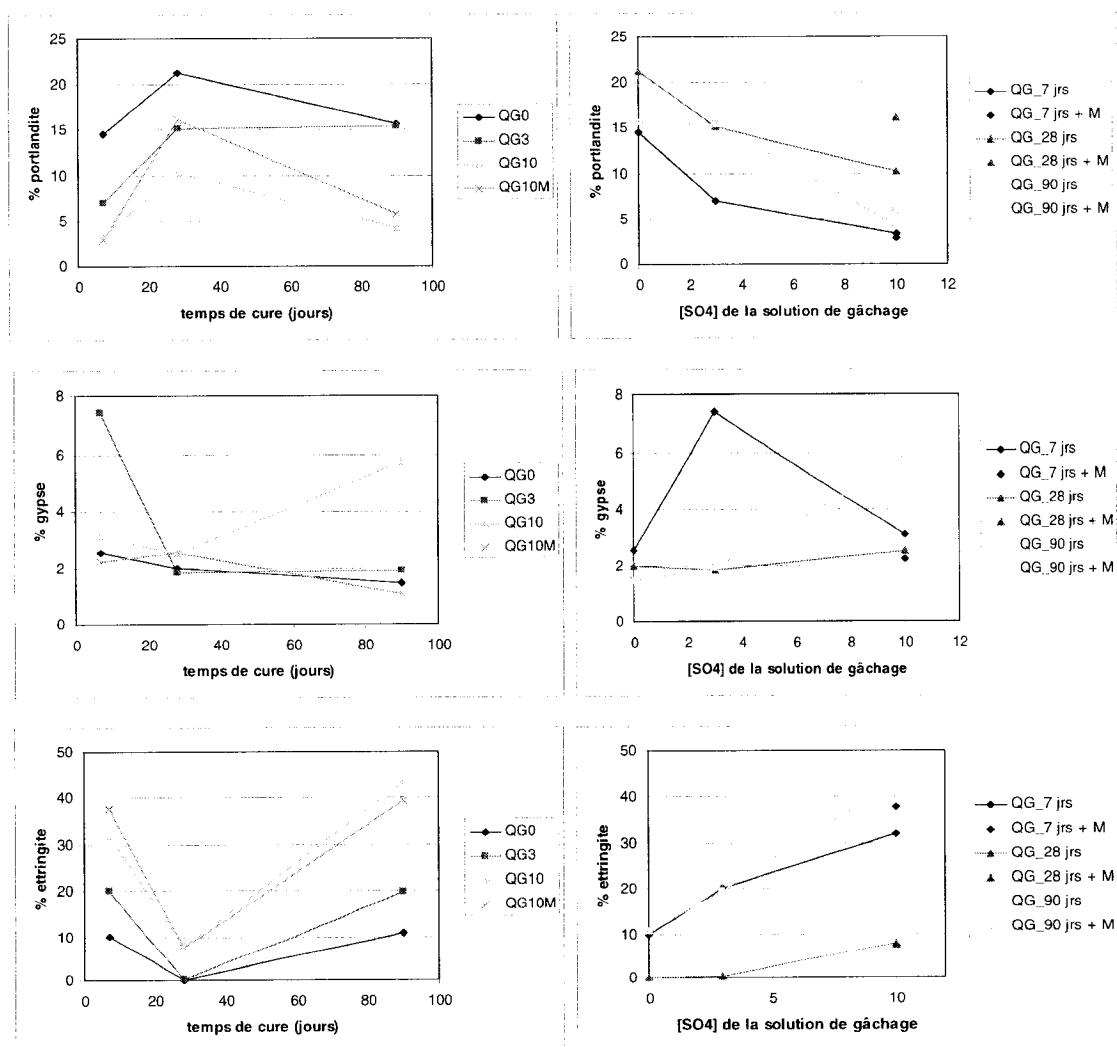


Figure 4.28 : Évolution de la quantité de portlandite, de gypse et d'ettringite en fonction du temps de cure pour les échantillons QG en fonction du temps de cure (à gauche) et en fonction de la chimie de l'eau de mélange (à droite)

Certaines phases ne sont pas présentes en quantité suffisante pour être quantifiée. Ce sont les produits d'hydratation du liant CP10 c'est-à-dire le  $C_4AH_{13}$ , le  $C_3AH_6$  et les phases Afm. Ils sont présents dans tous les mélanges. Il est aussi possible de distinguer un pic à 4,40 Å qui représenterait un sulfate de magnésium hydraté, l'hexahydrate ( $MgSO_4 \cdot 6H_2O$ ) dans tous les mélanges dont l'eau de mélange contenait 10 g/L de sulfates. De même, une phase à 3,77 Å qui pourrait correspondre à la bernalite (B sur la Figure 4.26) de formule  $Fe^{3+}(OH)_3$  semble omniprésente. Enfin un pic à 8,40 Å présent dans les mélanges QG0\_7 et QG3\_7 pourrait indiquer la présence de grunerite ( $Mg_2Fe_5Si_8O_{22}(OH)_2$ ) ou ferrotschermakite ( $Ca_2Fe_3Al_2(Si_6Al_2)O_{22}(OH)_2$ ).

#### *Mélanges à base de quartz et à liant CP10-laitier*

Les spectres acquis sur les pâtes à base de liants CP10-laitier ont un signal beaucoup plus bruité que ceux acquis sur les pâtes à base de liant CP10 seul. Ceci s'expliquerait par un contenu en phases amorphes plus important. La portlandite est totalement absente des mélanges à base de CP10-laitier. Le comportement de l'ettringite au cours du curage est similaire à celui observé dans le cas des pâtes à base de CP10 seul. À 7 et 90 jours de cure, plus l'eau de mélange est sulfatée, plus la quantité d'ettringite formée est importante (Figure 4.29). À 28 jours de cure, l'ettringite est absente dans les mélanges QSG0 et QSG3 et présente en faible quantité dans les mélanges QSG10 et QSG10M (Figure 4.30). On peut émettre l'hypothèse selon laquelle ce phénomène est caractéristique de la portion CP10 du liant utilisé pour ces mélanges puisque la portion laitier possède une cinétique d'hydratation beaucoup plus lente que celle du CP10.

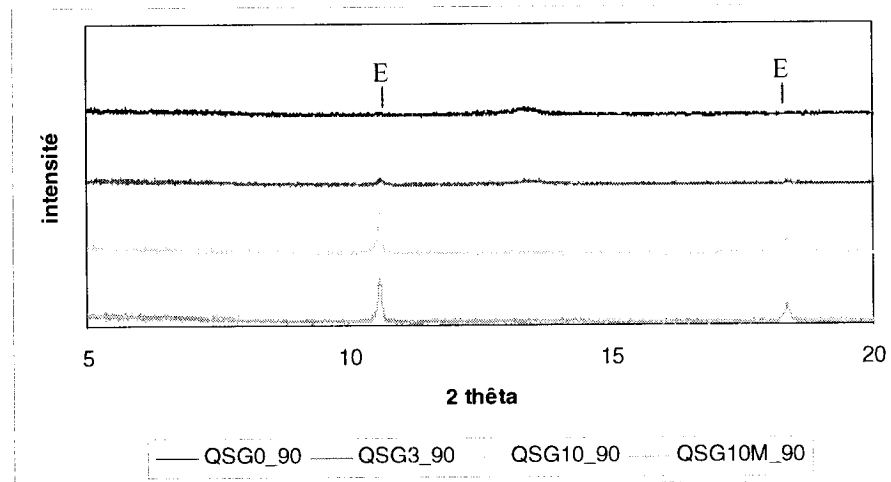


Figure 4.29 : Illustration de l'augmentation de la quantité d'ettringite (E) lorsque la teneur en sulfates ajoutés de l'eau de mélange augmente (échantillons QSG\_90)

Le gypse ne peut être mis clairement en évidence que pour les mélanges curés à 7 jours. À cette échéance, plus l'eau de mélange est chargée en sulfates, plus la quantité de gypse produite est importante. Les phases cimentaires hydratées, Afm et  $C_4AH_{13}$ , sont présentes au début de l'hydratation mais tendent à disparaître vers 90 jours de cure. Au contraire,  $C_3AH_6$  est observé dans tous les échantillons aux trois temps de cure. Parmi les phases non quantifiables, un pic à  $2.57 \text{ \AA}$  pourrait correspondre à un silicate d'aluminium-magnésium hydraté dont la formule n'a pas pu être déterminée. Il n'apparaît que pour les mélanges à teneur faible en sulfates.

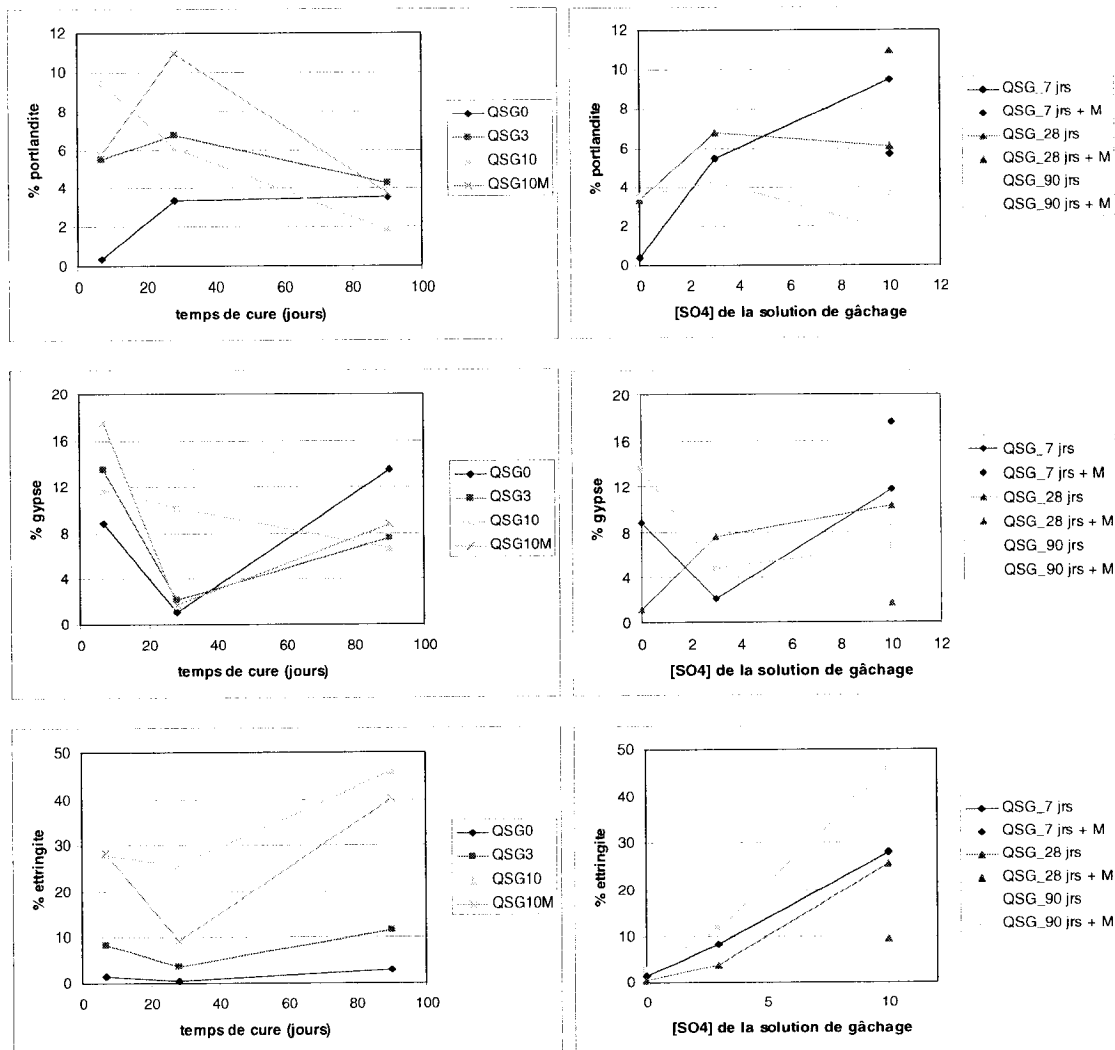


Figure 4.30 : Évolution de la quantité de portlandite, de gypse et d'ettringite en fonction du temps de cure pour les échantillons QSG en fonction du temps de cure (à gauche) et en fonction de la chimie de l'eau de mélange (à droite)

### Mélanges à base de pyrite et liant CP10

La principale différence entre les mélanges à base de quartz et ceux à base de pyrite est la réactivité chimique de cette dernière. Si la pyrite s'oxyde, il y aura production d'acidité, de métaux en solution et de sulfates qui viendront s'ajouter à la quantité additionnées artificiellement dans l'eau de mélange.

La portlandite est omniprésente dans les mélanges PG (à base de pyrite et à liant CP10). Comme pour les mélanges QG (à base de quartz et à liant CP10), plus la teneur en sulfates ajoutés est importante, moins il y a formation de portlandite (Figure 4.31). On constate que ce phénomène est amplifié dans le cas des pâtes à base de pyrite comparées aux pâtes à base de quartz. En effet, la production supplémentaire de sulfates induirait une concurrence plus forte entre portlandite et phases sulfatées pour l'utilisation du calcium disponible dans le mélange.

La proportion de gypse dans les mélanges PG diminue en fonction de la teneur en sulfates ajoutée (Figure 4.31) et du temps de cure.

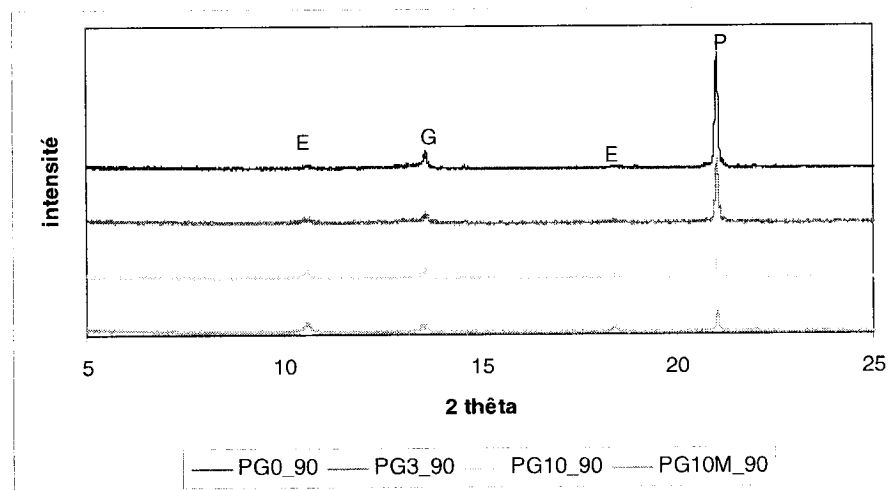


Figure 4.31 : Évolution de l'intensité des pics de l'ettringite (E), du gypse (G) et de la portlandite (P) dans les échantillons PG à 90 jours de cure en fonction de la chimie de l'eau de mélange

La quantité d'ettringite est quasi constante en fonction du temps de cure (Figure 4.32). Plus la teneur en sulfates ajoutés est importante, plus la quantité d'ettringite formée est importante. Le minimum présent à 28 jours dans le cas des pâtes QG n'est pas observé ici, peut être du fait de la plus grande concentration en sulfates dans l'eau des pores de ces mélanges.

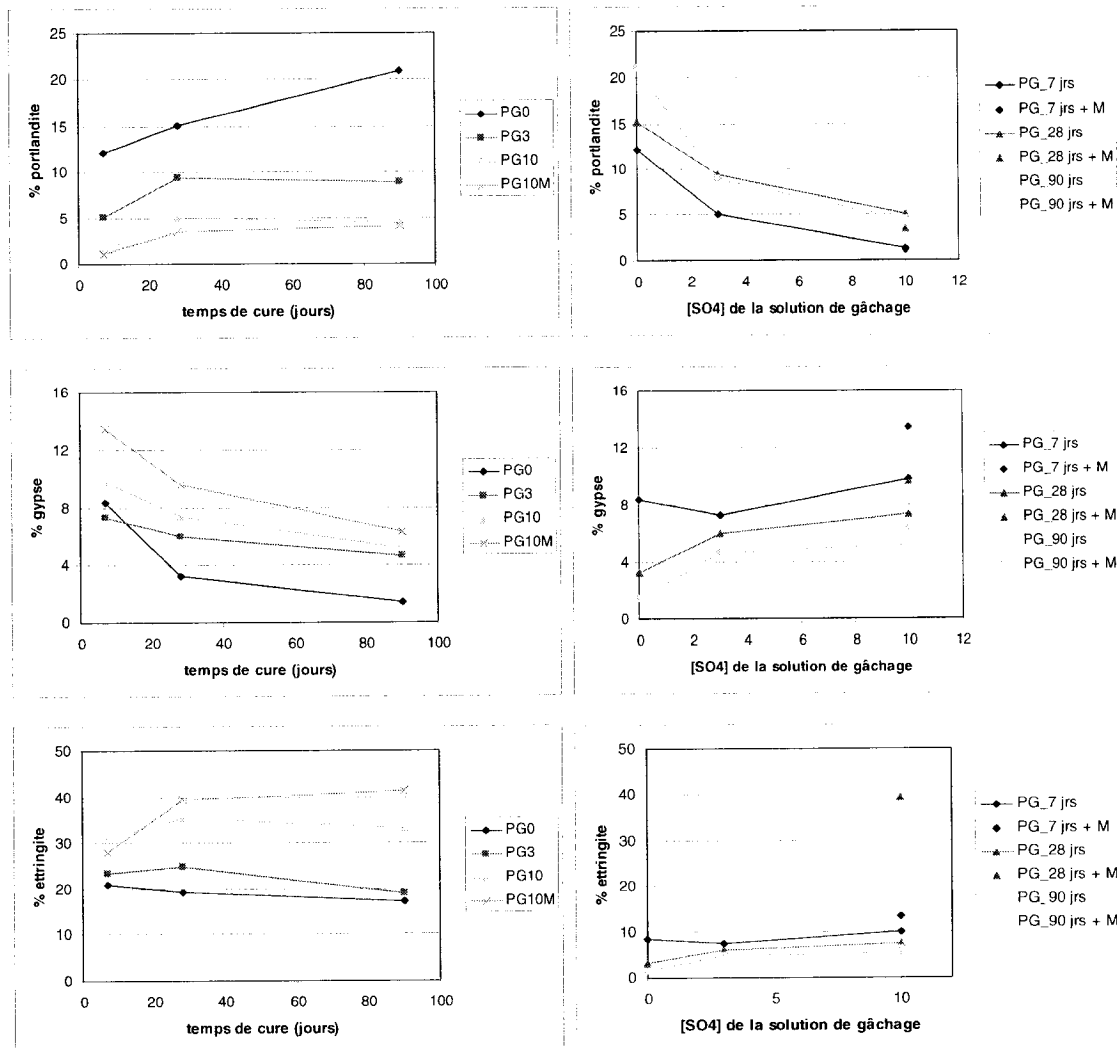


Figure 4.32 : Évolution de la quantité de portlandite, de gypse et d'ettringite en fonction du temps de cure pour les échantillons PG en fonction du temps de cure (à gauche) et en fonction de la chimie de l'eau de mélange (à droite)

Les produits d'hydratation du liant présents sont  $C_3AH_6$ ,  $C_4AH_{13}$ , Afm. Ces phases disparaissent avec le temps de cure.

Pour ce qui est des autres phases non quantifiables par DRX-Rietveld, on distingue les pics à :

- 8,40 Å : possibilité de grunerite ou de ferrotschermakite, de 7 à 28 jours de cure pour tous les mélanges.



- 7,05 Å : possibilité de brindleyite  $((\text{Ni},\text{Mg},\text{Fe}^{2+})_2\text{Al}(\text{SiAl})\text{O}_5(\text{OH})_4)$  ou de fraipontite  $((\text{Zn},\text{Al})_3(\text{Si},\text{Al})_2\text{O}_5(\text{OH})_4)$ , omniprésence dans tous les mélanges.
- 6,01 Å : possibilité de mcguinnessite  $(\text{Mg},\text{Cu})_2(\text{CO}_3)(\text{OH})_2$ , occurrence erratique
- 3,77 Å : bernalite omniprésente

#### *Mélanges à base de pyrite et à liant CP10-laitier*

Comme pour les mélanges QSG (à base de quartz et de liants CP10-laitier), les mélanges PSG (à base de pyrite et de liants CP10-laitier) ne produisent pas de portlandite.

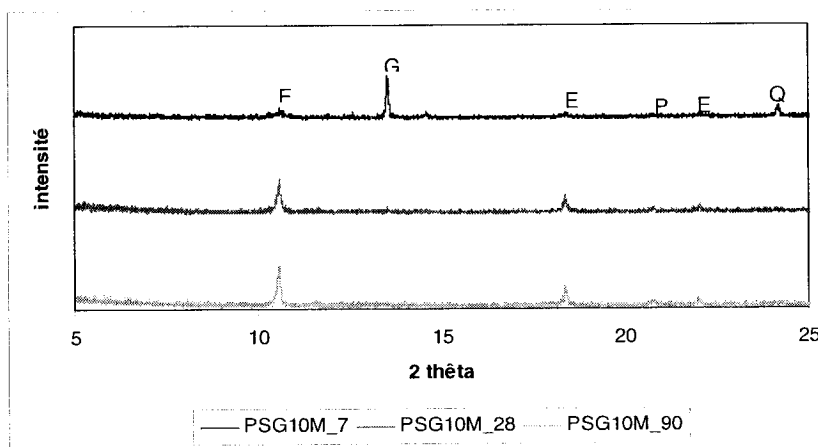


Figure 4.33 : Évolution de l'intensité des pics de l'ettringite (E), du gypse (G), de la portlandite (P) et du quartz (Q) dans l'échantillon PSG10M en fonction du temps de cure

Pour ce qui est de l'ettringite, on observe une augmentation rapide (3X) de sa proportion pour les pâtes PSG10 et PSG10M entre 7 et 28 jours de cure. Puis elle se stabilise. Les pâtes PSG0 et PSG3 ne montrent qu'une faible teneur en ettringite qui reste constante au cours du curage. La quantité d'ettringite

augmente en fonction de la teneur en sulfates ajoutés (Figure 4.33). La quantité de gypse diminue avec le temps de cure pour tous les échantillons et a tendance à augmenter en fonction de la teneur en sulfates de l'eau de mélange (Figure 4.34).

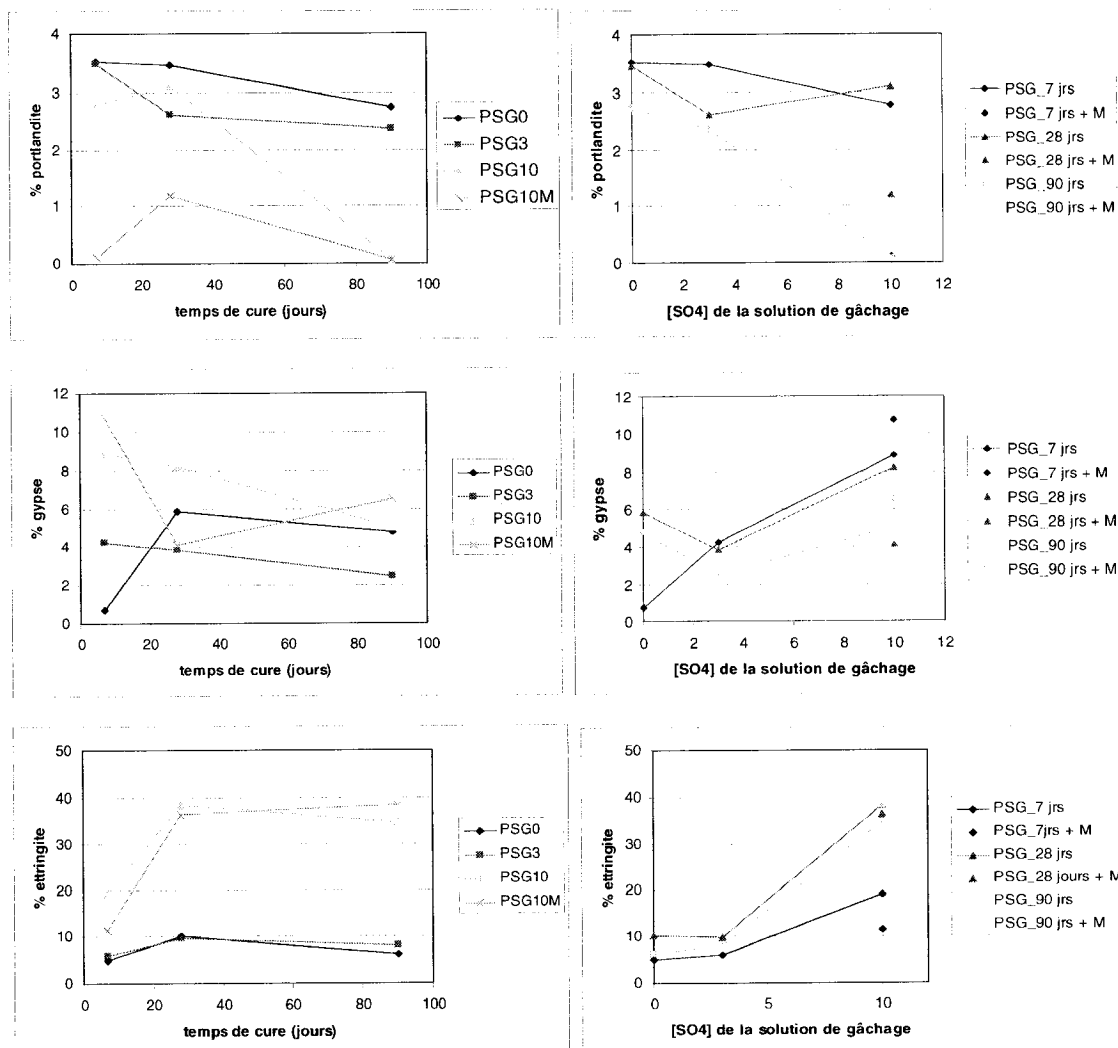


Figure 4.34 : Évolution de la quantité de portlandite, de gypse et d'ettringite en fonction du temps de cure pour les échantillons PSG en fonction du temps de cure (à gauche) et en fonction de la chimie de l'eau de mélange (à droite)

Les produits d'hydratation du liant présents sont  $C_3AH_6$ ,  $C_4AH_{13}$ , Afm. Ces phases disparaissent avec le temps de cure comme pour les échantillons PG. Pour ce qui est des autres phases observées, il a été mis en évidence à nouveau les deux pics à 6,01 Å et 7,05 Å qui ne sont associés qu'aux pâtes à base de pyrite. De même, on observe le pic à 2,57 Å qui n'est présent que pour les pâtes à liant CP10-laitier.

#### *Restrictions de la méthode*

Sachant que la plupart des phases cimentaires hydratées sont amorphes, il est difficile de les mettre en évidence par DRX. Il en résulte un bruit de fond important sur les spectres. Lors de la quantification Rietveld, il est possible que le bruit soit modélisé comme pic bien cristallisé et donc de quantifier une phase absente. D'où l'importance du jugement de l'opérateur dans cette analyse. De plus, comme pour les autres méthodes analytiques, il a fallu concentrer les phases cimentaires afin de pouvoir les caractériser. Appliquée sur des vrais RMPC, cette méthode pourrait être confrontée plus facilement à la limite de détection de la technique.

#### 4.3.5 Résultats issus de l'analyse thermogravimétrique

Le premier paramètre pouvant être déduit des courbes thermogravimétriques des échantillons est la perte de masse. La perte de masse du quartz lors du chauffage est négligeable (Ouellet 2006). La pyrite commence à se décomposer thermiquement à partir de 250°C (Lambert et al., 1998). Ces pertes de masse principales se situent à 400-450°C et après 713°C (Hu et al., 2003). La première est une très faible perte de masse puisque le phénomène correspondant est la transformation de la pyrite ( $FeS_2$ ) en pyrrhotite ( $Fe_{1-x}S$ )

(Garcias et Moinelo, 1991). La deuxième est la perte de masse principale qui représente la transformation de la pyrrhotite en oxydes de fer. On peut donc considérer que la perte de masse entre 30 et 500°C est entièrement due à la déshydratation/déshydroxylation des phases cimentaires dans les RMPC à base de quartz. Par contre, dans ceux à base de pyrite, on doit garder à l'esprit qu'à la perte de masse associée à la portlandite vers 450°C peut être superposée la première perte de masse correspondant à la désulfuration de la pyrite.

La perte de masse dans la zone de température 30 à 500°C est plus importante pour les mélanges à base de liant CP10 seul que pour les mélanges à base de liants CP10-laitier à 7 jours de cure (Figure 4.35) indiquant une plus grande quantité de phases cimentaires hydratées dans les mélanges à base de liant CP10 seul. Ceci s'explique là aussi par la lenteur d'hydratation des laitiers. À 28 jours, les pertes de masse pour les RMPC à base de CP10 seul et celles pour les RMPC à base de CP10-laitier sont similaires. Après 28 jours, la perte de masse des pâtes à base de quartz augmente avec le temps de cure. Pour les pâtes à base de pyrite, la perte de masse reste constante avec le curage à partir de 28 jours de cure. Une particularité peut être mise en évidence dans les mélanges à base de quartz. En effet, l'échantillon QG10M présente un minimum de perte de masse à 28 jours. On observe de même que la perte de masse augmente avec la concentration en sulfates de l'eau de mélange. La quantité de phases cimentaires hydratées augmente du fait de l'ajout de sulfates. Il y a donc précipitation de phases sulfatées.

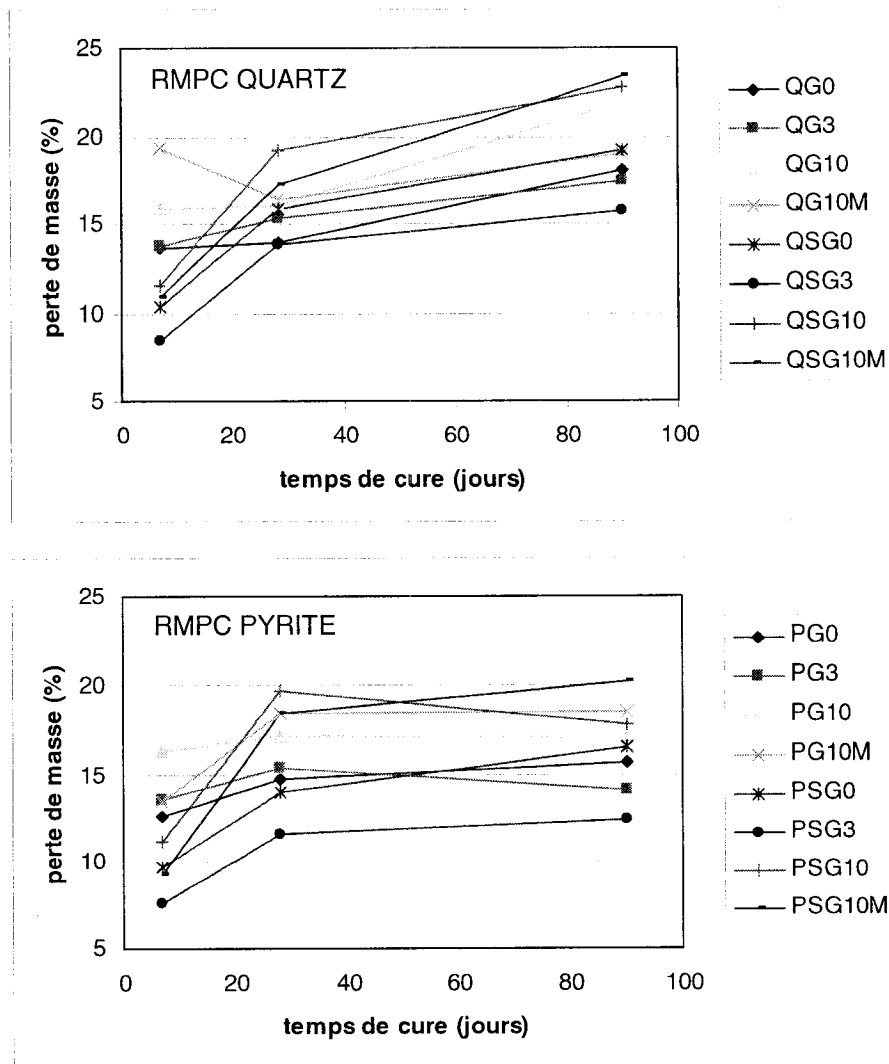


Figure 4.35 : Évolution de la perte de masse des échantillons à base de quartz (en haut) ou de pyrite (en bas) entre 30 et 500°C en fonction du temps de cure

### Évolution de la minéralogie avec le temps de cure

Les différences de température entre l'échantillon et la référence inerte permettent d'identifier les phases minérales. Dans les échantillons de cette étude, on observe une augmentation de la perte de masse associée aux phases cimentaires au cours du curage. Les phases cimentaires telles que

l'ettringite ou la portlandite, se développent au sein du RMPC durant la cure pour assurer sa cohésion. On observe tout de même quelques exceptions. L'ettringite est toujours absente ou présente en faible quantité dans le cas des mélanges QG à 28 jours de cure alors qu'elle est présente pour les autres temps de cure (Figure 4.36). On observe la disparition des phases Afm avec le temps de cure dans l'échantillon QSG10.

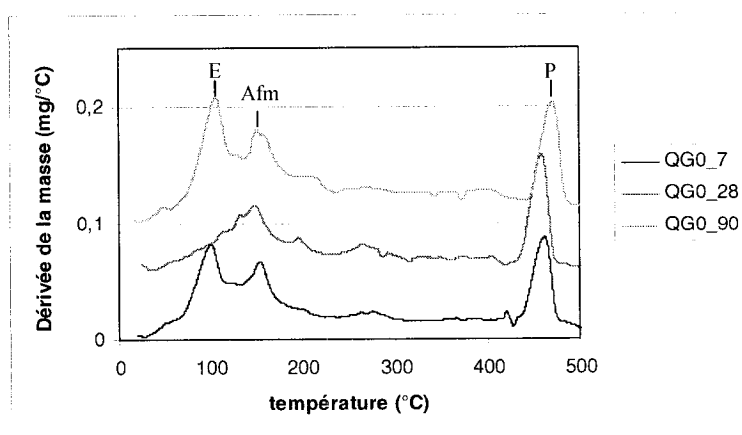


Figure 4.36 : Détails des spectres DTG de l'échantillon QG0 aux différents temps de cure (E : ettringite, P : portlandite)

Pour ce qui est des mélanges à base de pyrite, le mélange témoin PG0 ne présente pas d'augmentation de la perte de masse en fonction du temps de cure sauf pour le cas de la portlandite. Pour les autres mélanges, la quantité de phases hydratées augmente en fonction du curage.

#### *Évolution de la minéralogie avec la teneur en sulfates*

Pour les mélanges QG (quartz-CP10), la perte de masse associée à l'ettringite augmente et celles associées à la portlandite et aux phases Afm diminuent avec l'augmentation de la concentration en sulfates ajoutés dans l'eau de

mélange (Figure 4.37). Le gypse est présent mais sa quantité semble rester stable.

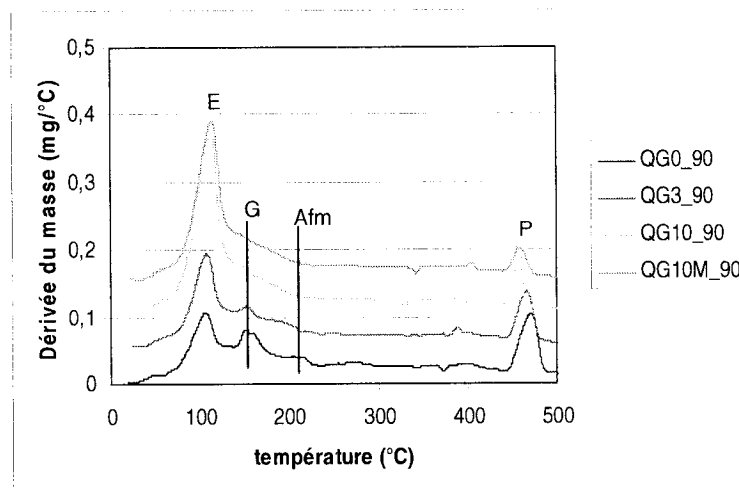


Figure 4.37 : Détails des spectres DTG des échantillons QG à 90 jours de cure pour les différentes chimie de l'eau de mélange (E : ettringite, P : portlandite, G :gypse)

Dans les mélanges QSG, le comportement est identique mais avec une quantité de phases cimentaires plus petites que pour les mélanges QG. On peut y observer la présence de phases Afm et de C<sub>4</sub>AH<sub>13</sub> dans les pâtes faites avec les eaux de mélange E0 et E3. Ces phases disparaissent pour des concentrations supérieures en sulfates ajoutés.

Le comportement des mélanges PG est assez similaire à celui des mélanges QG. La teneur en ettringite augmente alors que la teneur en portlandite et en phases Afm diminue lorsque la concentration en sulfates ajoutés augmente. Ici, le gypse semble suivre le comportement de l'ettringite (Figure 4.38).

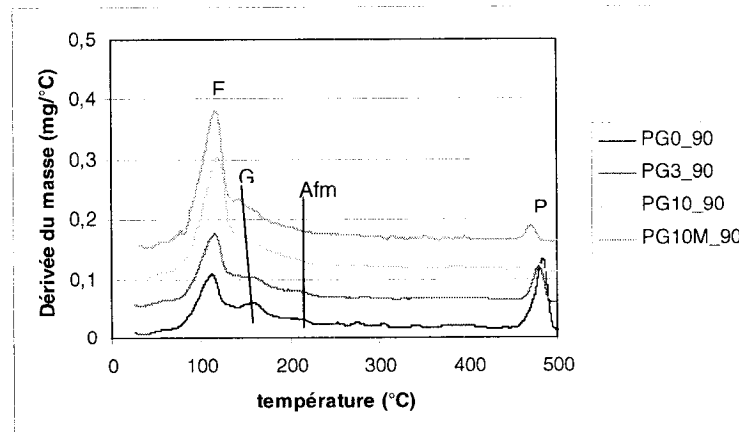


Figure 4.38 : Détails des spectres DTG des échantillons PG à 90 jours de cure pour les différentes chimie de l'eau de mélange (E : ettringite, P : portlandite, G : gypse)

Les mélanges PSG semblent suivre le même comportement que les mélanges QSG en général et plus particulièrement pour l'évolution des phases AFm et du  $C_4AH_{13}$ . Par contre, ces pâtes présentent une plus petite quantité d'ettringite pour les faibles concentrations en sulfates ajoutés (E0 et E3) que les pâtes QSG. Les pâtes à liant CP10-laitier présente une faible teneur en portlandite qui diminue avec la teneur en sulfates ajoutés.

#### 4.3.6 Apport des différentes méthodes analytiques pour atteindre les objectifs de notre étude

Les résultats des quatre méthodes analytiques utilisées dans cette étude n'ont pas tous eu le même poids dans l'interprétation finale quant à la minéralogie des RMPC. La méthode qui s'est avérée la plus efficace pour l'identification des phases minérales est la microscopie électronique à balayage couplée à la spectroscopie EDS. Cependant, l'analyse n'étant que ponctuelle, il n'est pas possible de donner des proportions de phases à moins de recourir à de la cartographie des rayons X et de l'analyse d'image (Ouellet, 2006). De plus, la



préparation de l'échantillon consistant à disperser des grains sur un scotch carbone doit être faite de façon très méticuleuse pour assurer des analyses de qualité. Enfin, la sélection des points d'analyse en tenant compte des erreurs potentielles mentionnées dans la Figure 2.11 et le réglage d'autres paramètres nécessitent un opérateur expérimenté. Pour toutes ces raisons, on peut dire que cette méthode est très efficace mais demande encore beaucoup de travail avant, pendant et après l'analyse.

Au contraire, la diffractométrie des rayons X est la méthode la plus accessible et polyvalente. Elle permet une bonne identification des phases présentes mais uniquement pour les phases bien cristallisées, (ce qui est un peu problématique dans le cas de l'étude des phases cimentaires), et importantes d'un point de vue quantitatif. La quantification Rietveld associée à la DRX offre une assez bonne quantification des phases. Toutefois, des contradictions sont apparues entre les intensités des pics dans les spectres DRX et la quantification Rietveld notamment pour le gypse. L'information donnée par les spectres a été privilégiée.

Les résultats de l'analyse thermogravimétrique consistent principalement en l'identification de phases cimentaires présentes. Ils viennent étayer les résultats de la DRX. Il est possible d'obtenir une quantification relative des phases cimentaires en comparant les spectres des différents mélanges. Il est aussi possible d'identifier des phases amorphes, contrairement au DRX.

Enfin, la spectrométrie FTIR n'a pas réellement permis de déterminer la minéralogie des RMPC mais a contribué à compléter des informations acquises par les autres méthodes. Cette contribution a été importante dans le cas du rapport gypse/ettringite et des phases cimentaires hydratées pour lesquelles les autres méthodes apportaient peu de renseignements.

En général, les résultats des quatre méthodes concordaient. Quelques exceptions ont été relevées notamment dans le cas du gypse. On peut expliquer cela par la faible quantité de cette phase dans tous les mélanges, ne facilitant pas l'interprétation de son évolution.

#### 4.3.7 Bilan sur la minéralogie des RMPC simulés

- ◆ Séparation efficace des phases cimentaires et du résidu simulé.
- ◆ Carbonatation de tous les échantillons.
- ◆ Hydratation plus lente des mélanges à base de liant CP10-laitier, phases cimentaires plus amorphes que pour ceux à base de liant CP10 seul. Pour ces derniers, il existe une grande diversité d'hydrates déjà à 7 jours de cure (potlandite, ettringite, gypse, CSH, CAH,  $\text{CASH}$ , etc.).
- ◆ Augmentation de la quantité des phases cimentaires hydratées avec le temps de cure excepté pour les RMPC à base de pyrite à 90 jours et l'échantillon QG10M à 28 jours de cure.
- ◆ Augmentation de la quantité de phases cimentaires hydratées avec la teneur en sulfates de l'eau de mélange, augmentation encore plus importante lorsque les pâtes sont additionnées de métaux pour les mélanges QG et PG.

##### **Portlandite**

- ◆ Omniprésente dans les RMPC à base de liant CP10, quasi absente des RMPC à liant CP10-laitier.
- ◆ Augmentation de sa proportion en fonction du temps de cure excepté à 28 jours de cure pour les mélanges QG où elle culmine.
- ◆ Diminution de sa proportion en fonction de la teneur en sulfates ajoutés, ce phénomène est plus prononcé dans le cas de RMPC à base de pyrite.

##### **Ettringite**

- ◆ Augmentation de sa proportion en fonction du temps de cure sauf dans les mélanges à base de quartz à faible teneur en sulfates ajoutés dans leur eau de mélange à 28 jours de cure où elle est minimale.
- ◆ Augmentation de sa proportion en fonction de la concentration de l'eau de mélange en sulfates ajoutés.
- ◆ En proportion quasi constante entre 28 et 90 jours de cure dans les mélanges à base de pyrite, parfois même proportion légèrement en régression pour les mélanges fait avec une eau de mélange peu sulfatée.

### **Gypse**

- ◆ Résultats parfois contradictoires selon les méthodes de caractérisation utilisées pour la proportion de gypse du fait de sa faible teneur. On peut tout de même dégager certaines tendances.
- ◆ Sa proportion semble diminuer en fonction du temps de cure et augmenter avec la teneur en sulfates de l'eau de mélange pour les mélange à base de pyrite.
- ◆ Sa proportion semble diminuer en fonction du temps de cure pour les RMPC à base de quartz excepté pour le mélanges QG10\_90.

### **Autres phases**

- ◆ Omniprésence de l'hydrogrenat  $C_3AH_6$ .
- ◆ Tendance à la disparition des phases Afm et du  $C_4AH_{13}$  lorsque le temps de cure et/ou la teneur en sulfates de l'eau de mélange augmente.
- ◆ Présence probable de bernalite  $Fe^{3+}(OH)_3$  dans les RPMC QG et PG
- ◆ Présence éventuelle de grunerite  $(Mg_2Fe_5Si_8O_{22}(OH)_2)$  ou ferrotschermakite  $(Ca_2Fe_3Al_2(Si_6Al_2)O_{22}(OH)_2)$  dans les mélanges à base de liant CP10.

- ◆ Présence éventuelle de brindeleyite ou fraipontite, et mcguinessite dans les RMPC à base de pyrite.
- ◆ Présence d'une phase caractéristique des liants CP10-laitier à 2,57Å (silicate d'aluminium magnésium hydraté ?).

#### 4.4 Comportement en milieu aqueux : potentiel de neutralisation, mobilisation des métaux et dissolution du ciment

##### 4.4.1 Mesure du pouvoir neutralisant (PN)

La mesure du potentiel de neutralisation a été réalisée sur 4 échantillons. Ce sont les échantillons dont le résidu est simulé par du quartz, curés à 90 jours, avec les deux liants et pour les eaux de mélanges E0 et E10M. Les résultats sont présentés dans le Tableau 4.2.

Tableau 4.2 : Pouvoir neutralisant des échantillons QG0\_90, QG10M\_90, QSG0\_90 et QSG10M\_90

Échantillons	PN (kg CaCO <sub>3</sub> /t)
QG0_90	58
QG10M_90	56,5
QSG0_90	50
QSG10M_90	45,5

En absence de liant, le potentiel de neutralisation de ces RMPC est nul. L'échantillon à base de liant CP10 seul, sans ajout de sulfates présente le pouvoir neutralisant le plus élevé. Le PN provient de la dissolution de composés alcalins tels que les carbonates. Dans ce travail, les phases cimentaires hydratés sont responsables du pouvoir neutralisant. Le PN est légèrement plus faible lorsqu'on remplace le liant CP10 par le CP10-laitier. Dans les deux cas, il se pourrait que ce soit la production moins importante de portlandite qui en soit la cause.

#### 4.4.2 Essais de lixiviation en colonne percolée

L'essai dont le protocole a été décrit à la section 3.3.2 a été poursuivi sur 100 jours, c'est-à-dire que chaque échantillon a été lavé par 10 l d'eau déionisée à pH 5,6 au total (sur 100 cycles). Afin de limiter le nombre d'analyses ICP-AES et d'éviter les variations faibles et peu significatives, on a procédé avec le mélange des lixiviats de 4 cycles consécutifs. La caractérisation en termes de pH, ORP, conductivité électrique et chimie élémentaire a été réalisée sur ces mélanges.

##### *4.4.2.1 Suivi du pH, du potentiel d'oxydoréduction et de la conductivité électrique des lixiviats*

Pour tous les échantillons, le pH reste relativement basique durant tout le test. Lors des premières lixiviations, le pH des lixiviats des RMPC à base de CP10 seul est plus élevé ( $\text{pH} \approx 12,4$ ) que celui des lixiviats des RMPC à base de CP10-laitier ( $\text{pH} \approx 11,2$ ) comme le montre la Figure 4.39. Cela provient du fait que l'hydratation du CP10 produit une quantité plus importante de portlandite que l'autre liant. Lorsque la portlandite est dissoute, des ions hydroxydes sont relâchés causant cette alcalinité. Des paliers peuvent être distingués et correspondraient à la succession des effets tampons assurés par les différentes phases cimentaires en présence.

Dans les mélanges à base de quartz (Figure 4.39), les pH des différents échantillons semblent suivre la même évolution. On peut mettre en évidence deux paliers, un à pH 10,5 et un autre autour de 9,3. Le premier représenterait la phase de dissolution de l'ettringite et le second le début de la dissolution des CSH. La portlandite, elle, est consommée très rapidement ( $\text{pH} = 12,4$ ).

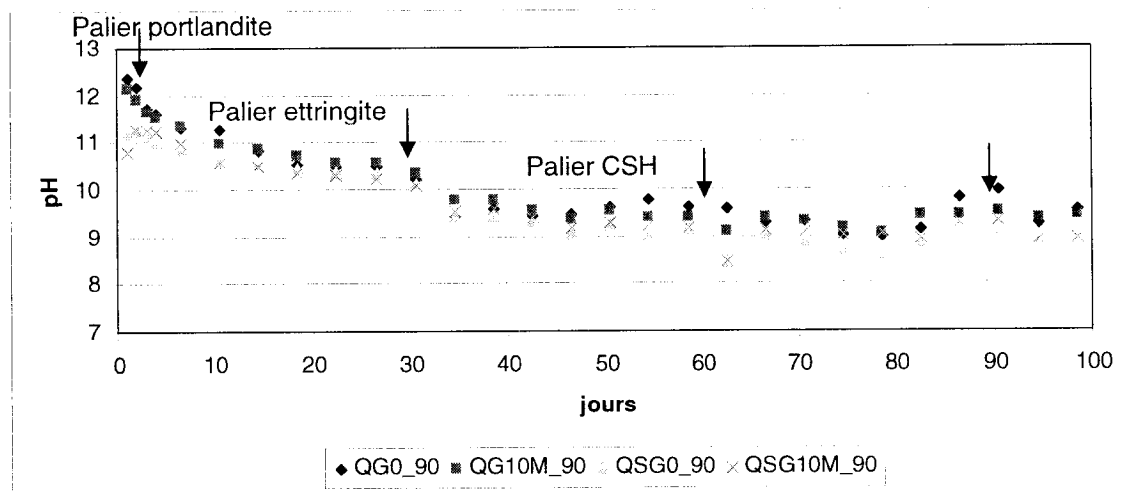


Figure 4.39 : Évolution du pH des lixiviats des échantillons à base de quartz

Pour ce qui est des échantillons dont le résidu est simulé par la pyrite, l'évolution du pH se calque assez bien sur celle des échantillons à base de quartz jusqu'à 30 jours de test (Figure 4.40).

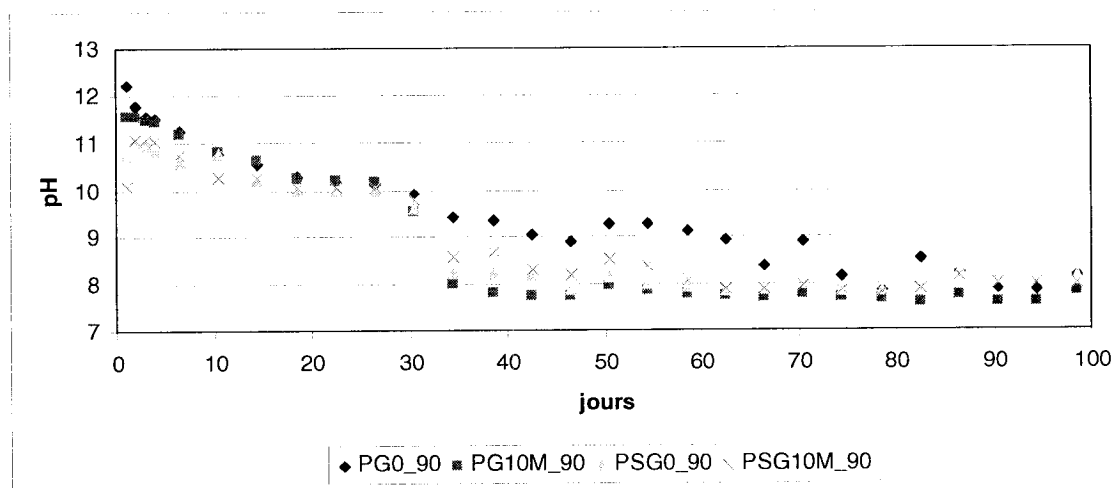


Figure 4.40 : Évolution du pH des lixiviats pour les échantillons à base de pyrite

En effet, après 30 jours de test, le comportement des pH des lixiviats divergent.



L'échantillon témoin PG0\_90 produit le lixiviat le plus basique et son pH baisse progressivement excepté pour quelques points plus basiques. Ceux-là sont probablement dus à un problème d'écoulement préférentiel faisant que les équilibres chimiques soient difficiles à atteindre. Les lixiviats les plus proches de la neutralité sont ceux de l'échantillon PG10M\_90. Leur pH reste stable autour de 7,8 jusqu'à la fin du test. Après 30 jours de cure, le pH des lixiviats des mélanges à base de CP10-laitier, est compris entre celui des deux autres échantillons (PG0\_90 et PG10M\_90). Le pH de PSG10M\_90 demeure légèrement plus basique que celui du témoin PSG0\_90 jusqu'à 60 jours de cure. À ce point précis, tous les lixiviats ont des pH similaires jusqu'à la fin du test excepté pour PG0\_90 dont le lixiviat atteint le même pH ( $\text{pH} \approx 8$ ) que les autres lixiviats vers 86 jours de test. D'un point de vue minéralogique, la portlandite est tout aussi vite consommée que pour les RMPC à base de quartz. De même, on peut distinguer le palier de dissolution de l'ettringite vers un pH de 10,2. Par contre, seul l'échantillon PG0\_90 présente un palier qui correspondrait à celui de la dissolution des CSH. Il est toutefois beaucoup moins évident que dans les mélanges à base de quartz. Les trois autres mélanges à base de pyrite semblent être appauvris en CSH, ce qui est logique dans le cas des mélanges à base de laitier puisqu'ils sont constitués majoritairement de MSH dont on ne connaît pas le pH de dissolution.

La mesure et l'évolution du potentiel d'oxydoréduction sont identiques pour tous les échantillons testés. Toutes les mesures ont été faites par rapport à l'électrode de platine. Pour obtenir l'équivalent rapporté à l'électrode à hydrogène, il faut ajouter 204 mV. Pour tous les échantillons, on assiste à la montée progressive du potentiel jusqu'à 200 mV, équivalent à un Eh de 404 mv dans le cas de cette étude. La mesure reste stable excepté en deux zones. Entre 26 et 46 jours de test, une chute soudaine de potentiel se produit. Il descend jusqu'à 38 mV. De même, une baisse de potentiel d'intensité plus

faible se produit entre 62 et 82 jours de test. On espère pouvoir déterminer à l'aide de la chimie des lixiviats les phases responsables de ces artefacts (voir section 4.4.2.2).

Les lixiviats des mélanges à liant CP10 montrent une conductivité électrique jusqu'à 10 fois plus élevée que ceux des mélanges à liant CP10-laitier au début du test. Cela peut s'expliquer par la plus forte teneur en portlandite des RMPC à base de liant CP10 seul par rapport aux mélanges à base de CP10-laitier. Cette portlandite se dissout rapidement au début de l'essai. La grande quantité de calcium mis en solution induit une forte conductivité. Par la suite, la conductivité baisse rapidement pour se stabiliser à 30 jours autour de 50  $\mu\text{mhos}$  pour tous les lixiviats.

#### *4.4.2.2 Chimie élémentaire des lixiviats*

Dans cette section, on décrit l'évolution de la minéralogie au cours du test à partir des courbes d'épuisement élémentaire des solides lixiviés. À chaque cycle de lavage, des éléments sont soustraits du solide sous l'action du liquide d'extraction. Les teneurs initiales en éléments chimiques théoriques ont été calculées pour tous les mélanges. Pour tracer la courbe d'épuisement d'un élément, on retranche à chaque lavage la quantité de cet élément perdu par le solide (traduit en % de la quantité initiale) de la quantité initiale de cet élément dans le solide. Cette courbe permet d'étudier les taux de pertes pour chaque élément au fur et à mesure des lavages.

#### *Soufre et métaux*

Pour toute cette interprétation, on considère que tout le soufre est trouvé en solution sous forme de sulfates vues les conditions oxydantes du milieu. La

quantité de sulfates mobilisée est plus importante dans les mélanges à base de liant CP10 que dans ceux à base de liant CP10-laitier. Deux ou trois taux de mobilisation de soufre ont été observés pour les deux types de pâtes simulées à base de quartz ou de pyrite respectivement (Figure 4.41). Les deux graphes de cette figure ont une échelle très différente du fait de la teneur initiale en soufre très élevée des mélanges à base de pyrite par rapport à ceux à base de quartz. Pour les pâtes à base de quartz, on observe une sortie massive de sulfates jusqu'à 10 jours de test. Ce sont tous les sulfates facilement lixiviables qui ne sont pas inclus dans des minéraux. Après ce point, la teneur en sulfates du solide reste constante et ne baisse légèrement qu'à 60 jours pour aller vers un autre palier (flèches sur la Figure 4.41 à gauche). Une espèce sulfatée disparaît à 60 jours de test. Cette perte de sulfates « ponctuelle » est plus importante dans le mélange QG0\_90 que pour les trois autres mélanges. Du fait du pH de 9 des lixiviats, cette espèce sulfatée ne peut être de l'ettringite puisqu'elle est totalement dissoute après un pH de 10,5 (Benzaazoua, 1996). On peut penser au gypse, au monosulfate ou autres  $CA\bar{S}H$ .

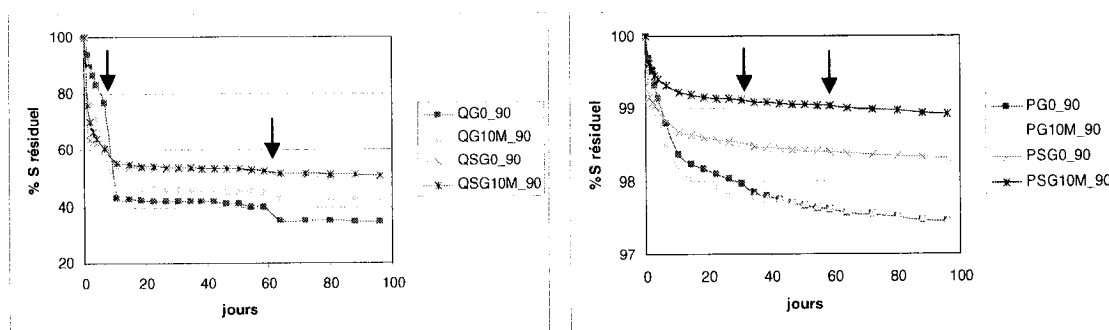


Figure 4.41 : Courbes d'épuisement de sulfates dans les RMPC à base de quartz (à gauche) et à base de pyrite (à droite)

Dans le cas des mélanges à base de pyrite, on observe aussi trois types de mobilisation différente (Figure 4.41 à droite). On observe, de même que pour les mélanges à base de quartz, un relargage rapide de sulfates jusqu'à 10

jours. Après cette date, le relargage de sulfates continue mais de façon plus lente jusqu'à la fin de l'essai. Cette sortie de sulfates est liée à l'oxydation progressive de la pyrite. Enfin, un troisième type de relargage est mis en évidence par les soudaines sorties de sulfates entre 30 et 34 jours et à 60 jours (indiquées par des flèches sur le graphe de la Figure 4.41 à droite) qui peuvent être associées à la dissolution d'une phase sulfatée.

Pour ce qui est des métaux, le cuivre reste fixé dans la matrice cimentaire tout au long de l'essai pour tous les RMPC testés. Une faible sortie de cuivre a été observée uniquement au premier lavage. On peut l'associer à la mobilisation de cuivre précipité en surface des phases cimentaires lors du séchage en étuve (préalable à l'essai). Au contraire du cuivre, le zinc est mobile dans ce test. On a dû déterminer les teneurs initiales en zinc dans tous les échantillons en additionnant la teneur en zinc déjà présente dans le liant avec celle ajoutée par l'eau de mélange pour des échantillons de 7 cm<sup>3</sup>. Pour construire les graphes de la Figure 4.42, la teneur en zinc dans la pyrite initiale (pollution détectée par digestion et analyse élémentaire) n'a pas été prise en compte dans le bilan. On observe sur la Figure 4.42, que les courbes correspondant aux mélanges QSG10M\_90 et PSG10M\_90 deviennent négatives après 58 jours de cure. Trois hypothèses peuvent être émises. Soit le zinc libéré à partir du résidu simulé par la pyrite manque dans le bilan pour l'échantillon PSG10M\_90, soit il existe encore des inhomogénéités de composition dans la pâte qui fausserait le calcul théorique, soit il existe des erreurs de mesures à l'ICP-AES qui se cumulent lors du calcul. En effet, une erreur cumulée de 12 ou 13 µg pourrait rendre ces deux courbes positives. Lorsqu'on tient compte de la teneur en zinc de la pyrite, la sortie de zinc devient négligeable (inférieure à 0,14 %). La Figure 4.43 a été tracée en tenant compte de la teneur initiale en zinc dans la pyrite. La première hypothèse est la plus plausible pour le

mélange PSG10M\_90. Pour QSG10M\_90, la troisième hypothèse serait la plus probable.

Comme le montre les graphes de la Figure 4.42, les premiers lavages font sortir le zinc facilement mobilisable jusqu'à 6 jours pour tous les mélanges. Tous les RMPC à base de liant CP10 ont un comportement similaire, que ce soit pour ceux simulés par la pyrite ou ceux simulés par le quartz. Des variations ponctuelles (pics de concentration) sont observables à 14 jours, puis une autre plus importante entre 58 à 72 jours. On peut donc émettre l'hypothèse que le zinc est retenu de deux façons différentes. À 72 jours, les comportements diffèrent. Pour les mélanges QG ainsi que l'échantillon PG0\_90, il ne sort quasiment plus de zinc jusqu'à la fin de l'essai alors que pour le mélange PG10M\_90, on observe une très grande mobilisation de cet élément à 80 jours.

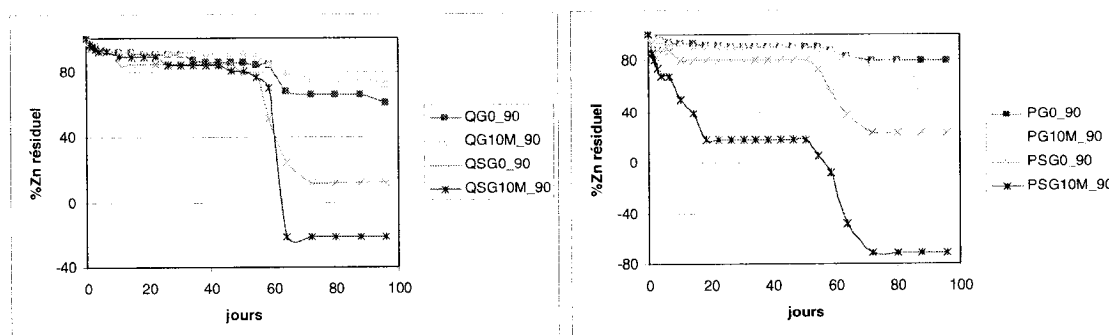


Figure 4.42 : Courbes d'épuisement du zinc pour les RMPC à base de quartz (à gauche) et pour ceux à base de pyrite (à droite) sans tenir compte de la présence de zinc initialement dans la pyrite

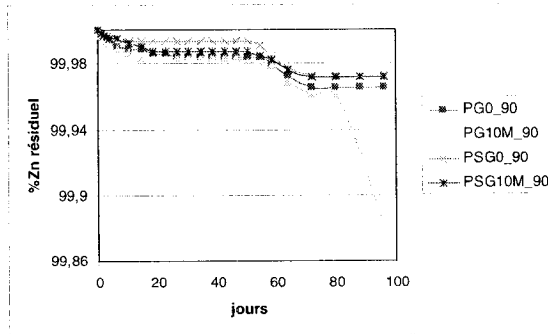


Figure 4.43 : Courbes d'épuisement du zinc dans les échantillons à base de pyrite en tenant compte de la présence de zinc dans la pyrite

Dans la Figure 4.42, la perte de zinc semble plus importante pour les RMPC à liant CP10-laitier. Cependant il y a moins de zinc initialement dans les échantillons à liant CP10-laitier comparés à ceux à liant CP10 seul d'où la différence de proportion quand on passe en pourcentage. Après la lixiviation du zinc facilement mobilisable jusqu'à 6 jours, l'échantillon QSG0\_90 présente un palier entre 10 à 46 jours puis une chute assez importante jusqu'à 72 jours pour arriver sur un nouveau palier indiquant à nouveau deux modes de rétention pour le zinc dans ces échantillons. L'échantillon QSG10M\_90 présente une particularité supplémentaire, une baisse ponctuelle à 22 jours. La chute à 46 jours est aussi beaucoup plus importante que pour le témoin. Le zinc semblerait être lié à une phase sulfatée. Les mélanges PSG présentent une chute de 6 à 10 jours pour le témoin et de 6 à 18 jours pour le mélange PSG10M\_90. A 50 jours, une autre baisse va mettre en évidence une mobilisation de zinc importante jusqu'à 72 jours d'essai.

#### *Éléments des phases cimentaires*

L'essai de lixiviation en colonnes percolées consiste en tout premier en la décalcification des phases cimentaires des RMPC. Les courbes d'épuisement du calcium sont quasiment identiques concernant les mélanges à base de

quartz et ceux à base de pyrite (Figure 4.45). Après une décalcification rapide jusqu'à 6 jours (dissolution de la portlandite), la décalcification se poursuit de façon progressive avec une même vitesse pour tous les mélanges excepté l'échantillon PG10M\_90 qui tend à un ralentissement au cours de l'essai. Au bout des 100 jours, presque tout le calcium des échantillons QG0\_90 et PG0\_90 a pu être lixivié. Il aurait fallu encore plusieurs dizaines de jours pour épuiser la quantité de calcium contenu dans les autres RMPC.

Au sujet de la concentration en calcium, on a pu mettre en évidence la corrélation entre la concentration en calcium en solution et la conductivité électrique. La droite de corrélation est quasi idéale avec un coefficient de détermination de 0,989 (Figure 4.44). Ce fait montre que l'essai de lixiviation a consisté principalement en la décalcification des huit échantillons de RMPC.

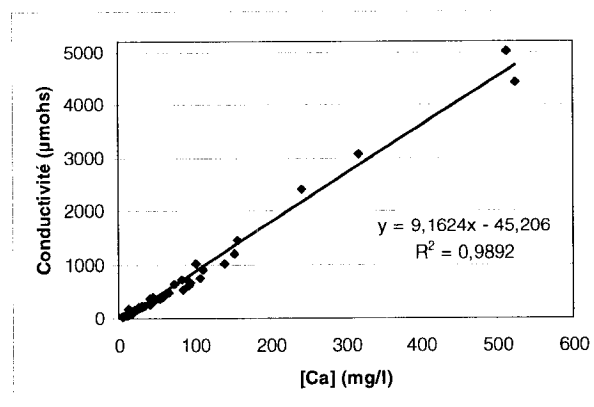


Figure 4.44 : Courbe de corrélation entre la concentration en calcium des lixiviats et la conductivité électrique

Dans la Figure 4.45, après les 6 premiers jours de lavage, l'aluminium semble lixivié de façon plus importante dans le cas des mélanges à base de liant CP10 seul car ceux-là en contiennent moins que ceux à base de liant CP10-laitier. Pour tous les RMPC testés ici, cet élément est mobilisé à chaque lavage. Sa quantité dans le solide diminue progressivement. On peut comparer cette

évolution à celle du calcium. On peut observer tout de même une perte d'aluminium ponctuellement plus importante à 58 jours.

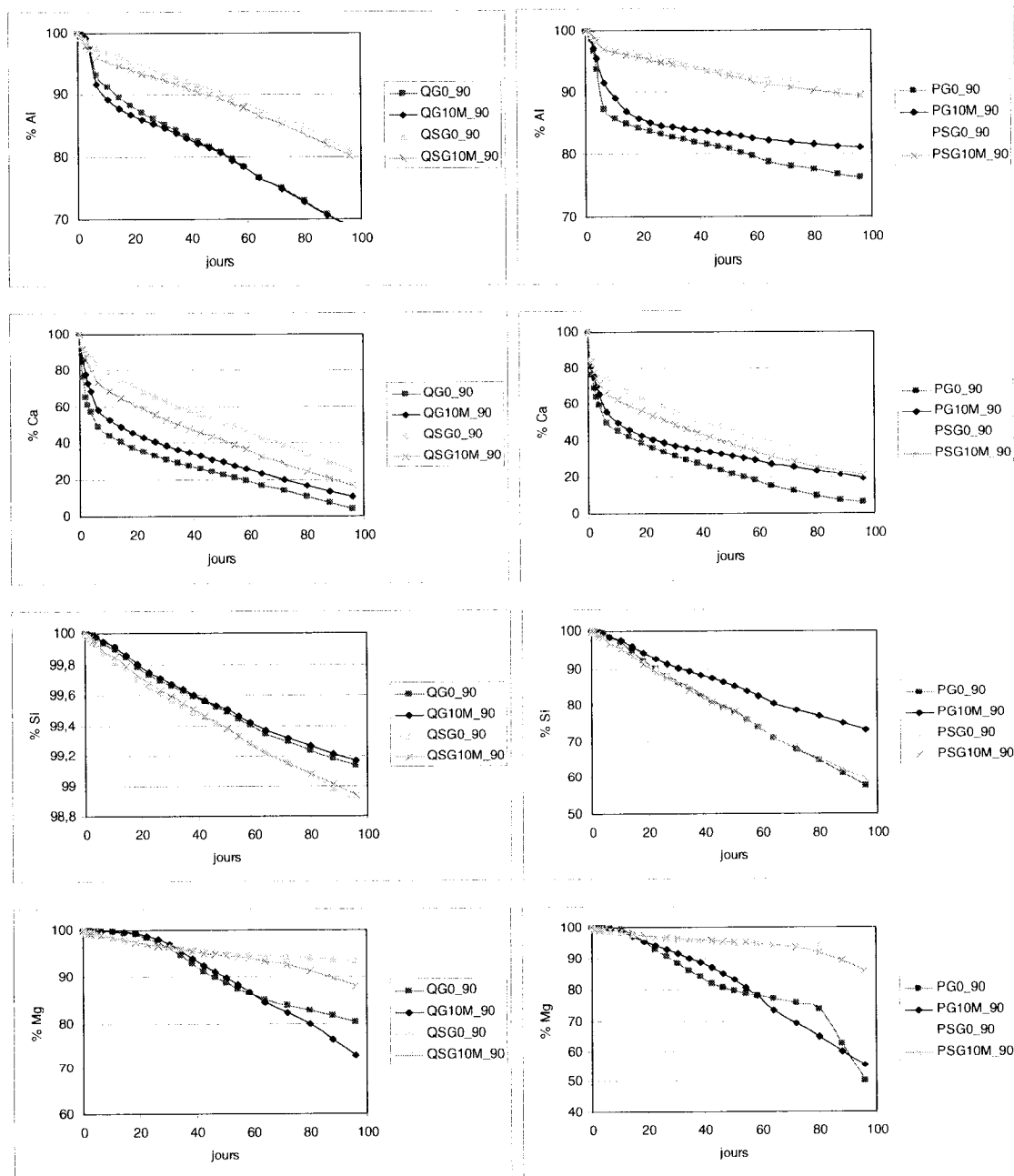


Figure 4.45 : Courbes d'épuisement du calcium, de l'aluminium, de la silice et du magnésium pour les RMPC lixiviés



La perte de silice est linéaire par rapport au temps aussi pour tous les échantillons. On observe à 58 jours une baisse ponctuelle qui signale une perte de silice plus importante. La silice des phases cimentaires est uniquement présente dans les CSH. Cependant les CSH ont une dissolution incongruente, c'est-à-dire, que lors de leur dissolution, ils perdent un élément préférentiellement : le calcium. Il reste dans le solide des silicates hydratés qui ne sont dissous qu'à des pH extrêmement acides ( $\text{pH} < 1$ ).

Enfin, la perte de magnésium semble plus importante dans le cas des mélanges à base de pyrite et liant CP10 seul car le liant CP10 contient initialement moins de magnésium que le liant CP10-laitier. Le témoin PG0\_90 est à l'origine d'une perte importante de magnésium entre 14 et 68 jours puis une autre à 80 jours. L'échantillon PG10M\_90 perd son magnésium de façon quasi linéaire dans le temps mais présente aussi un artefact à 58 jours. L'évolution de QG10M\_90 est identique à celle de PG10M\_90. Par contre, le témoin QG0\_90 montre un ralentissement de la perte en magnésium à 58 jours. La littérature ne parlant que très peu des phases magnésiennes se développant lors de l'hydratation du ciment Portland, on ne peut pas émettre d'hypothèses sur les phases qui disparaissent lors des sorties de magnésium. Pour ce qui est des mélanges à base de liant CP10-laitier, les courbes d'épuisement montrent une perte de magnésium linéaire et de faible pente pour le témoin sans sulfates ajoutés pour toute la durée de l'essai et pour les échantillons faits avec l'eau de mélange E10M et ce jusqu'à 58 jours de cure. Après cette date, ces mélanges montrent une accélération du relargage en magnésium. Si les MSH (Brew et Glasser, 2005a), produits d'hydratation des laitiers de haut fourneau, ont des propriétés similaires aux CSH, la phase qui est dissoute après 58 jours pourrait correspondre à des MSH.

### *Bilan de la rétention du zinc*

Si on rassemble les évolutions des compositions chimiques de chaque échantillon sur un même graphe, il sera possible de faire des hypothèses sur les phases retenant le zinc (Figure 4.46).

Pour tous les échantillons, on observe une sortie de zinc à 10 jours et à 60 jours accompagnée par du calcium, de la silice, du magnésium et du soufre. Ce qui indiquerait une rétention par les phases CSH-MSH et/ou une phase sulfatée. Cette phase sulfatée pourrait être de l'ettringite car elle se dissout à un pH entre 10 et 11 qu'on observe autour de 10 jours d'essai. À 80 jours, pour l'échantillon PG10M\_90, on observe le même phénomène qu'à 60 jours sans sortie de soufre. Là, le zinc proviendrait uniquement des CSH-MSH.

Dans la littérature, Moulin (1999) utilise la RMN et l'EXAFS sur des constituants du clinker purs hydratés ou non hydratés. L'auteur montre que le zinc en présence de silicate de calcium hydraté peut former avec ces CSH des liaisons Si--O--Zn. Le zinc serait comme en substitution de la silice dans les tétraèdres. Cet auteur montre aussi que l'hydroxyde de zinc  $\text{Zn}(\text{OH})_4$  peut s'adsorber en bordure des phase Afm ou précipiter sous forme d'hydrozincate de calcium  $(\text{CaZn}(\text{OH})_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O})$  en présence d'aluminate de calcium. Parmi tous ces modes de rétention, le zinc a montré une grande affinité pour les CSH, c'est pourquoi cette hypothèse va être privilégiée dans la suite de cette étude.

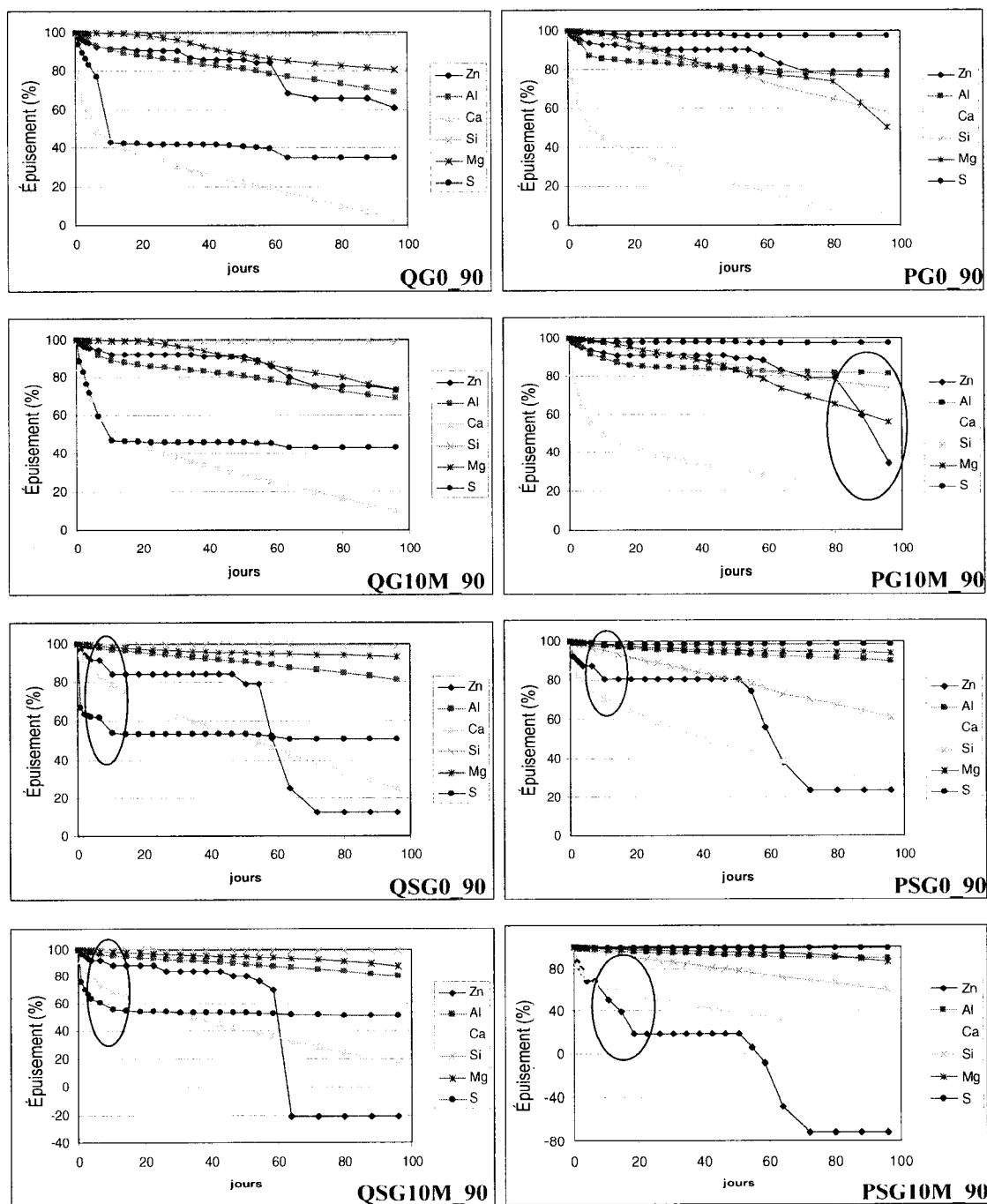


Figure 4.46 : Évolution de la déplétion des échantillons lixiviés pour quelques éléments chimiques (les cercles indiquent les principales zones d'intérêt)

### *Courbe de neutralisation*

La courbe de neutralisation est un moyen d'étudier le mécanisme de neutralisation des eaux acides produites par l'oxydation de la pyrite (Benzaazoua et al., 2003 ; Villeneuve, 2004).

La Figure 4.47 montre la somme des quantités de calcium et magnésium lixiviés cumulée en fonction de la quantité de sulfates produite cumulée, c'est à dire le cumul des ions produits par dissolution d'espèces neutralisantes en fonction de l'acidité produite durant le test de lixiviation en colonne percolées. Les quatre courbes de cette figure peuvent être ajustées par deux droites de pente différente, une pente plus douce au début du test et plus forte à la fin. De plus, les quantités de calcium, magnésium et sulfates lixiviées sont de plus en plus faibles lorsque le nombre de lavage augmente.

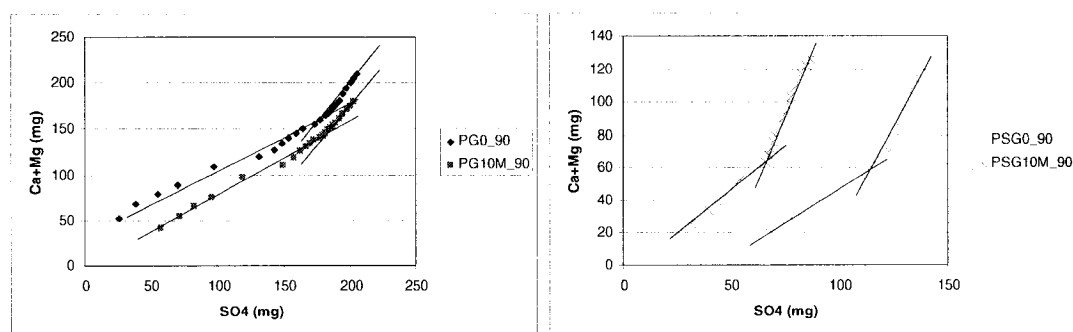


Figure 4.47 : Courbes de neutralisation pour les mélanges à base de pyrite

Ce changement de pente et le rapprochement des points indiquent un phénomène de passivation de la pyrite et la rétention de sulfates par précipitation dans le solide. En effet, la pyrite s'oxyde de moins en moins. Une espèce précipite à sa surface et empêche le contact avec l'oxygène et l'eau. De même, il y a probablement précipitation de sulfates puisqu'on en trouve

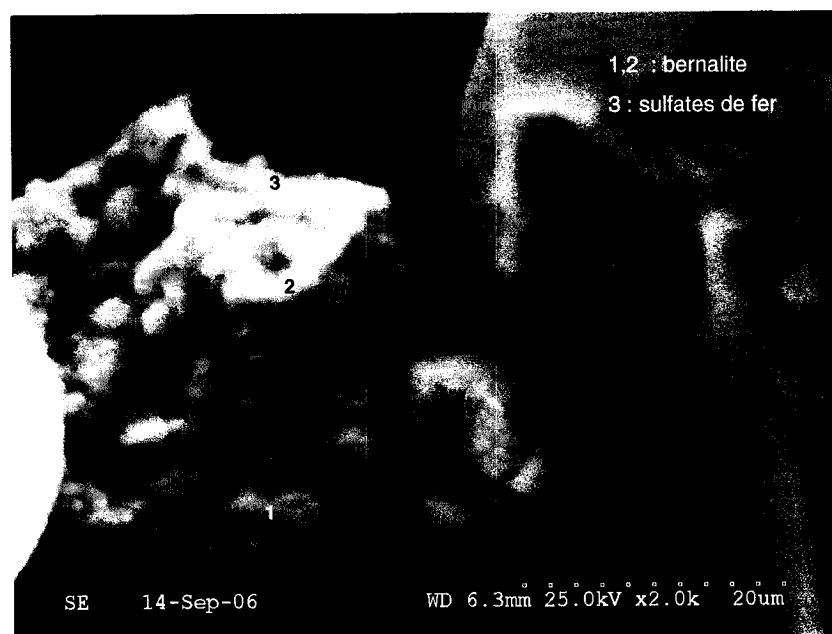
moins en solution que la quantité de produits de dissolution de phases neutralisantes (Ca, Mg). C'est pourquoi la pente de la droite s'infléchit.

#### *4.4.2.3 Caractérisation des phases solides résiduelles (post-démantèlement de colonnes)*

Après le test de lixiviation, les solides résiduels sont séchés pendant 24h à l'étuve à 30°C. Le solide sec est tamisé à 25 µm pour séparer la fraction du résidu simulé de la fraction des phases cimentaires. La fraction cimentaire a été examinée au MEB-EDS en mode haute résolution pour les échantillons à base de quartz QG0\_90 et QG10M\_90.

Après les 100 jours de lixiviation, il reste peu de phases cimentaires. La portlandite et les phases Afm ont disparu. On observe des concrétions d'hydroxyde de fer (bernalite) et de sulfate de fer (coquimbite) (Figure 4.48 A) précipités sur la surface d'un grain de quartz. On observe aussi la subsistance de grains de  $\text{CA}\bar{\text{S}}\text{H}$  et d'hydrogrenat substitué en fer (Figure 4.48 B).

A



B

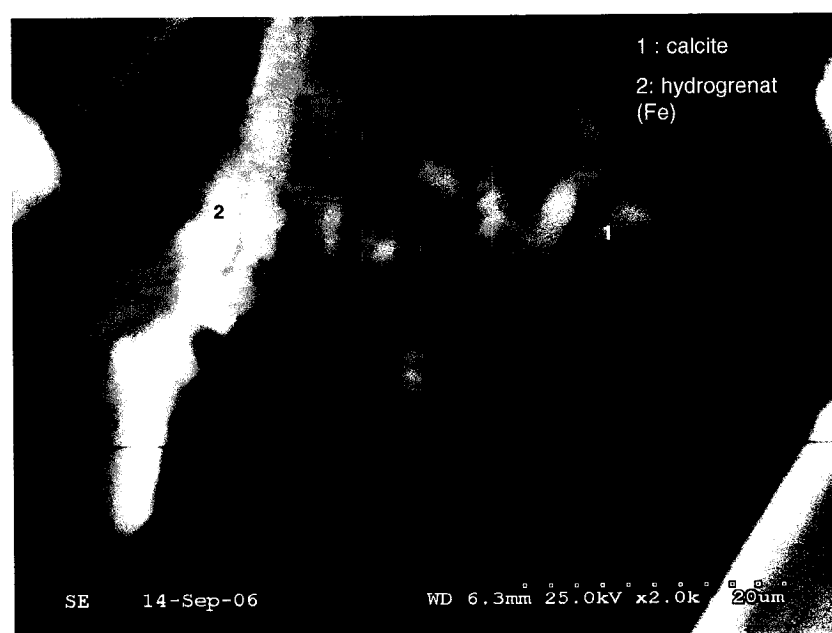


Figure 4.48 : Images MEB en mode électrons secondaires montrant des phases cimentaires de l'échantillon QG0\_90 après lixiviation

C

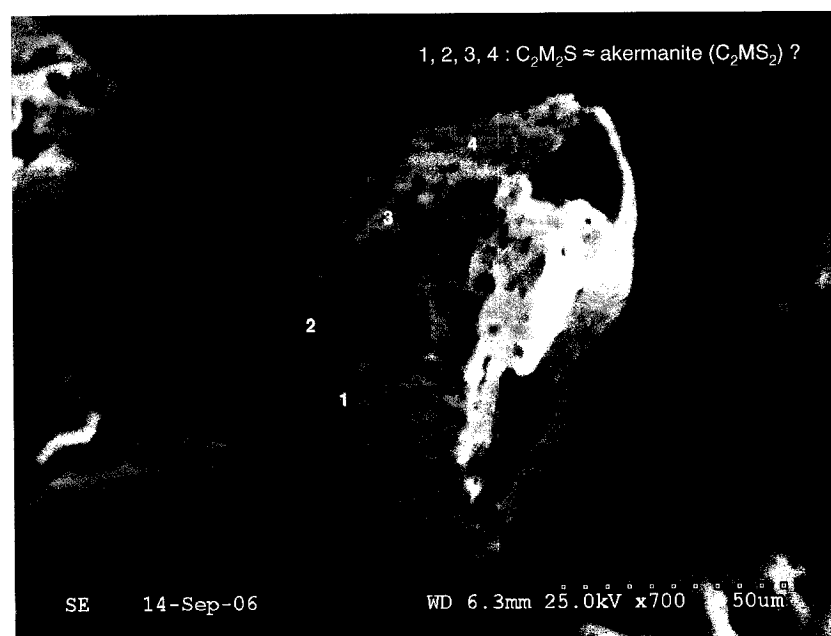


Figure 4.48 : Images MEB en mode électrons secondaires montrant des phases cimentaires de l'échantillon QG0\_90 après lixiviation (suite)

A

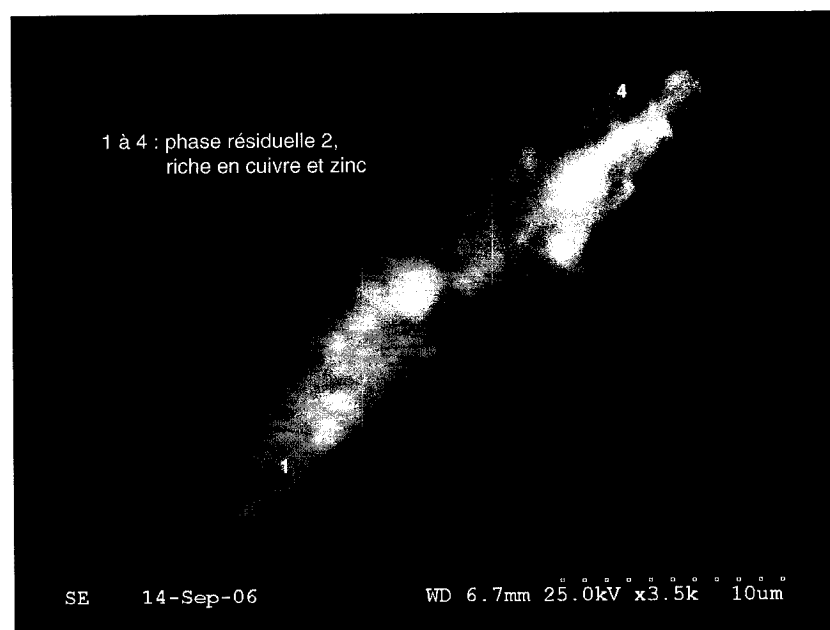
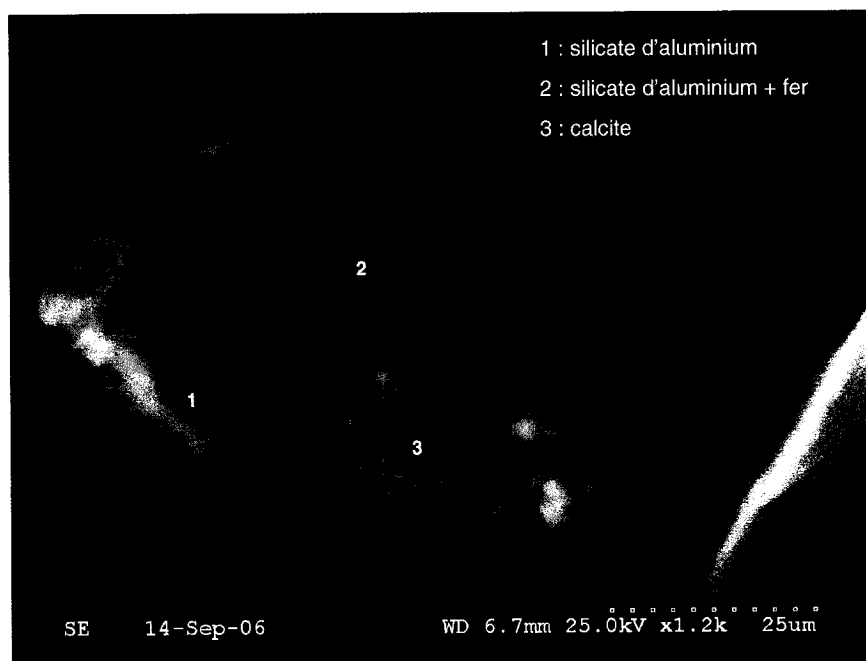


Figure 4.49 : Images MEB en mode électrons secondaires montrant des phases cimentaires de l'échantillon QG10M\_90 après lixiviation

B



C

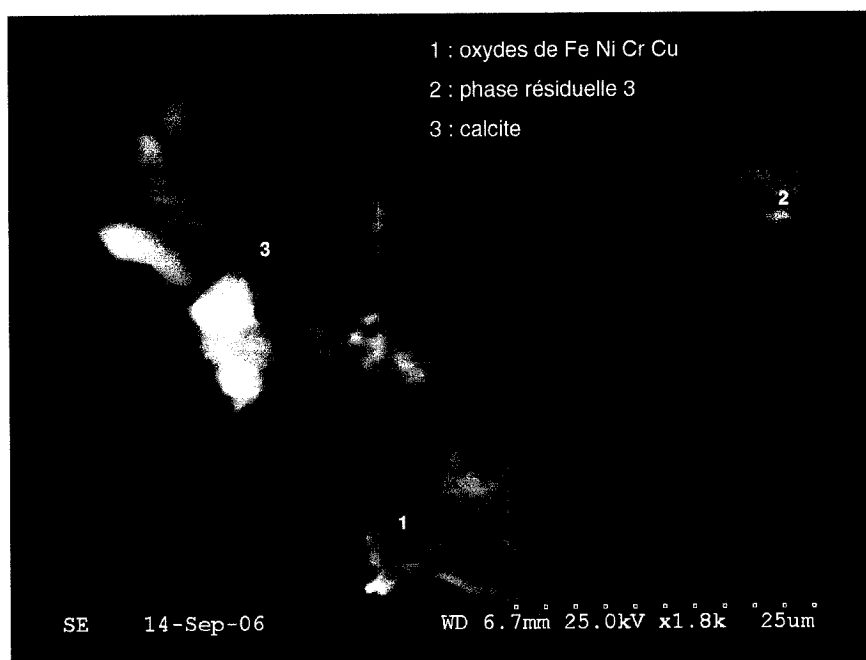


Figure 4.49 : Images MEB en mode électrons secondaires montrant des phases cimentaires de l'échantillon QG10M\_90 après lixiviation (suite)



Sur la Figure 4.48, on peut observer un agrégat de cristaux de calcite, typique de ceux qui se forment en solution du fait de la carbonatation par le CO<sub>2</sub> de l'air. Même si on a tenté de limiter le phénomène, il a tout de même eu lieu. Enfin, il est possible de mettre en évidence des phases altérées comme dans la Figure 4.48 C. La stoechiométrie de cette phase avec deux atomes de calcium pour deux atomes de magnésium, un de silice et de l'oxygène évoque la composition de l'akermanite (C<sub>2</sub>MS<sub>2</sub>). Pour ce qui est de l'échantillon QG10M\_90, la remarque la plus évidente lors de l'observation est l'absence des aiguilles d'ettringite. Elles ont été dissoutes lors des lavages successifs. L'image de la Figure 4.49 A montre une baguette avec des dépôts riches en cuivre ou en zinc. Les phases sont si petites qu'il est difficile d'obtenir l'analyse de chaque phase distincte. Quatre points d'analyse ont été réalisés (Tableau 4.3). Il n'est pas possible d'associer ces analyses à une phase connue car 12 éléments y sont combinés. Cette « phase résiduelle 2 » présente un pourcentage atomique de cuivre et de zinc entre 1,66 et 8,88, et entre 0,34 et 1,91 respectivement. Ces teneurs sont les plus élevées qu'il a été mesuré dans cette étude.

Tableau 4.3 : Analyse élémentaire X des points localisés sur la Figure 4.49 A (% atomique)

Éléments	#1	#2	#3	#4
<b>O</b>	51,42	58,12	18,34	68,63
<b>Na</b>	4,09	5,43	10,64	5,97
<b>Mg</b>	1,40	1,07	3,15	1,28
<b>Al</b>	2,81	3,13	3,66	1,72
<b>Si</b>	15,19	14,29	16,49	5,36
<b>S</b>	6,27	4,29	6,94	1,43
<b>Cl</b>	1,03	1,31	4,00	0,99
<b>K</b>	2,05	2,32	6,28	1,56
<b>Ca</b>	2,75	4,57	7,82	9,73
<b>Fe</b>	4,63	2,15	11,71	1,30
<b>Cu</b>	6,86	2,66	8,88	1,66
<b>Zn</b>	1,35	0,56	1,91	0,34

La photo de la Figure 4.49 B présente des silicates d'aluminium. L'un d'eux contient plus de 13% atomique de fer. Ils représentent probablement les produits finaux de dissolution incongruente des CSH lors de la lixiviation.

La photo C montre un agrégat d'oxydes métalliques (#1). Les métaux associés sont le fer en majorité, le chrome et le nickel. Ce grain provient probablement d'une contamination lors de la production du clinker. Le point #2 indique un grain « phase résiduelle 3 » combinant 10 éléments chimiques dont les principaux sont le fer, l'aluminium, le magnésium, la silice et l'oxygène. Il n'est pas possible d'associer une phase connue avec cette composition chimique.

L'existence des phases résiduelles 2 et 3 laissent à penser que, la décalcification des CSH ayant laissé des places vacantes au sein du réseau cristallin (à l'échelle du nanomètre), les ions en solutions selon leur taille et affinité pourraient combler ces espaces et former des espèces non cristallines de composition variable.

#### 4.4.3 Dissolution sélective des phases cimentaires

Cette méthode proposée par Glass et Buenfeld (1999) n'a pu être mise en application que sur les échantillons curés à 90 jours afin de réduire le nombre d'essais et les coûts conséquents. L'échantillon testé en triplicata est l'échantillon QG10M\_90, c'est-à-dire à base de quartz, à base de liant CP10, fabriqué avec une eau de mélange à 10 g/l de sulfates et 3 et 5 ppm de cuivre et zinc respectivement.

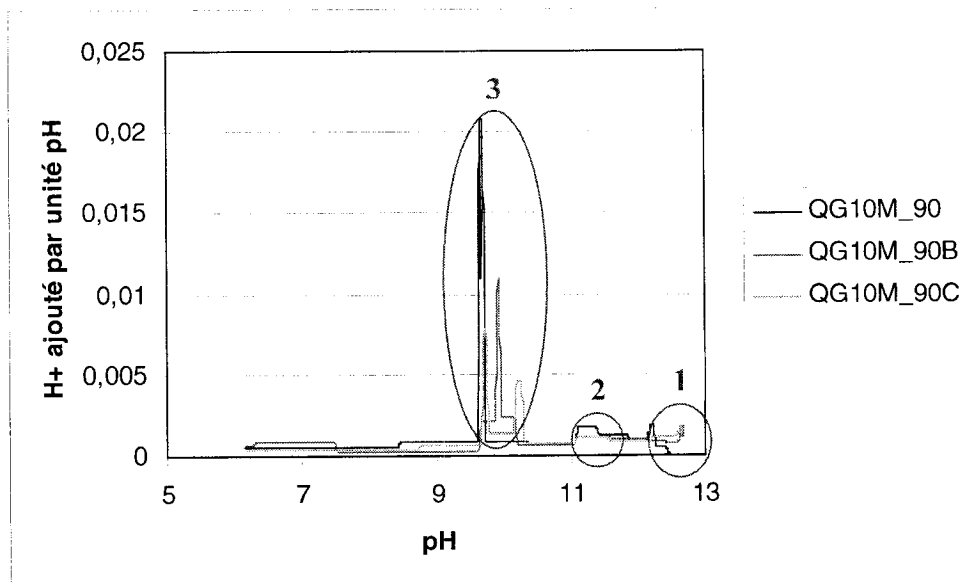


Figure 4.50 : Évolution de la quantité d'acide ajoutée par unité de pH en fonction du pH de l'échantillon QG10M\_90 en triplicata

On observe une bonne reproductibilité de l'essai sachant que la méthode de traitement mathématique est très sensible aux faibles variations de pH. Pour cet échantillon, il est possible de mettre en évidence trois zones de résistance à l'acidification, pics encerclés, du fait de la dissolution de phases (Figure 4.50). La connaissance du pH au-delà duquel les phases cimentaires hydratées sont déstabilisées permet d'émettre des hypothèses sur l'identité des phases présentes dans le solide. Ainsi, la zone 1 ( $\text{pH} \approx 12,5$ ) pourrait être attribuée à la quantité nécessaire d'acide pour dissoudre la portlandite. La zone 2 correspondrait à la disparition de l'ettringite vers un pH de 11 à 11,5. Enfin la zone 3, celle qui présente la plus forte consommation d'acide vers pH 10 traduirait la dissolution des CSH. Toutefois, l'interprétation n'est pas aussi simple. Il est probable que les dissolutions ne soient pas congruentes. C'est le cas pour les CSH qui subissent de façon privilégiée une décalcification. Cette réaction produit une autre phase solide silicatée. C'est pourquoi on ne peut pas affirmer qu'à la fin du palier de dissolution à pH 10, il ne reste pas de CSH. Il

demeure certainement des produits résiduels de leur dissolution incomplète. La quantification des CSH par stoechiométrie n'est donc pas possible. Un autre inconvénient de cette méthode est qu'il est possible de dissoudre plusieurs phases en même temps, ce qui rend la caractérisation des phases plus complexe. Par exemple, les domaines de stabilité de l'ettringite et des CSH se superposent en partie, c'est-à-dire que, lors d'une acidification, l'ettringite ne sera pas totalement dissoute quand les CSH commenceront à se décalcifier (Benzaazoua, 1996).

#### *Dissolution sélective des RMPC simulés*

Les Figure 4.51 et Figure 4.52 présentent les résultats de dissolution sélective pour les échantillons à base de quartz et de pyrite respectivement. Les points symbolisés sur les courbes indiquent les étapes de prélèvement de solutions qui ont été analysées après l'essai. Un numéro leur est associé. Il permet de faire correspondre la localisation avec l'analyse chimique du Tableau 4.4.

Tous les mélanges QG (quartz et CP10 seul) montrent les trois zones de résistance à l'acidification qui ont déjà été observées dans l'échantillon QG10M\_90 (triplicata). On a tenté d'analyser les éléments chimiques mis en solution lorsque la portlandite se dissout à un pH de 12,5 pour le mélange QG0\_90. Entre les deux points d'analyse #1 et #2, on observe l'augmentation du calcium en solution alors que les quantités de cadmium d'origine cimentaire et de soufre diminuent. La remise en solution d'ions calcium et hydroxydes, favorise probablement la précipitation d'hydroxydes de cadmium (cf section 2.4.1.3 Tableau 2.9) et d'ettringite et/ou de gypse. Entre les points d'analyse #3 et #4, on a cherché à connaître les éléments chimiques mis en solution lors de la dissolution des CSH dans l'échantillon QG10M\_90 à un pH de 10. Au point #4, deux fois plus de calcium se retrouve en solution par rapport au point #3. Cette concentration passe de 5,8 à 10,7 g/l. Cette sortie de calcium est

accompagnée d'une mobilisation de magnésium, soufre et silice. La teneur en silice ne diffère que de 1,5 mg/l entre les deux points. Cette observation confirme que les CSH se dissolvent de façon incongruente. Pour ce mélange, les métaux ne semblent retenus ni par la portlandite, ni par les CSH. Il est possible de repérer un 4<sup>ème</sup> pic de résistance à l'acidification d'intensité très faible vers pH 7 surtout visible dans l'échantillon QG10M\_90.

Les mélanges à base de quartz et liant CP10-laitier ne présentent que deux pics de résistance à l'acidification (Figure 4.51). Le premier est de faible intensité vers un pH 8,5-9. Le deuxième montre une intensité beaucoup plus importante à un pH de 6,5. On a choisi d'analyser les solutions correspondant aux points #5 et #6 sur ce pic pour l'échantillon QSG10M\_90. La concentration en calcium est augmentée de 2,2 g/l pour le point #6 par rapport au point #5. Cette sortie de calcium est accompagnée d'un relargage massif de magnésium. La concentration en magnésium est triplée. On observe aussi l'augmentation des concentrations en manganèse, nickel et zinc. De la calcite a été observées sur le diffractogramme du liant CP10-laitier hydraté en pâte pure avec un e/c=0,4 (cf annexes). Ce minéral étant destabilisé vers un pH de 6-7, on peut donc émettre l'hypothèse que le zinc et le nickel dans cet échantillon sont en partie retenus par la calcite et peut être aussi par la dolomite, phases produites par la carbonatation.

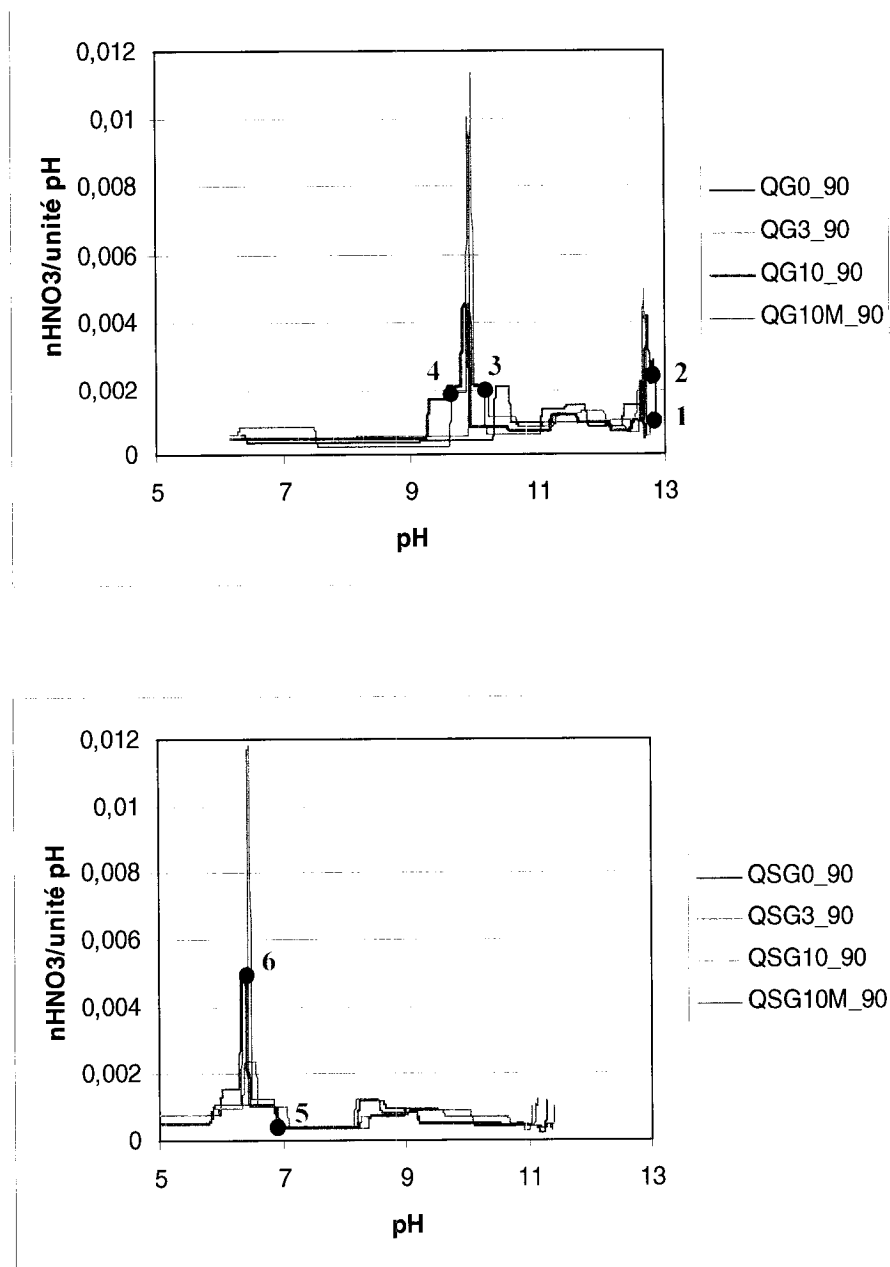


Figure 4.51 : Résultats de dissolution sélective pour les échantillons QG (en haut) et QSG (en bas) (les point symbolisent les prélèvements de solutions destinées à l'analyse élémentaire)

Tableau 4.4 : Analyse chimique élémentaire des points particuliers des courbes de dissolution sélective

Échantillon	#	Al	Ba	Ca	Fe	Mg	Mn	Si
QGO_90	1	0,108	0,397	645	<0,006	<0,001	<0,002	0,620
QGO_90	2	0,092	0,386	722	<0,006	<0,001	<0,002	0,454
Q10M_90	3	0,082	0,238	5770	0,007	8,71	<0,002	6,83
Q10M_90	4	0,080	0,186	10700	<0,006	55,5	<0,002	8,36
QSG10M_90	5	0,068	0,168	6540	<0,006	445	3,58	14,2
QSG10M_90	6	0,099	0,245	8750	<0,006	1270	13,7	13,4
PG10M_90	7	0,085	0,096	1580	0,054	4,56	0,004	3,35
PG10M_90	8	0,151	0,129	3610	0,009	19,7	<0,002	2,87
PG10M_90	9	0,092	0,461	8870	<0,006	255	2,56	16,8
PG10M_90	10	0,103	0,579	10100	<0,006	285	4,07	17,8
PSG10M_90	11	0,087	0,178	4280	<0,006	344	1,35	15,3
PSG10M_90	12	0,116	0,235	6360	<0,006	932	18,5	18,5

Échantillon	#	As	Co	Cd	Cu	Ni	S	Zn
QGO_90	1	<0,06	<0,004	0,162	<0,003	<0,004	13,6	0,106
QGO_90	2	<0,06	<0,004	0,074	<0,003	<0,004	8,69	0,090
Q10M_90	3	<0,06	<0,004	0,023	<0,003	<0,004	51,5	0,165
Q10M_90	4	<0,06	<0,004	0,018	<0,003	<0,004	277	0,154
QSG10M_90	5	0,072	0,004	<0,003	<0,003	0,009	340	0,107
QSG10M_90	6	0,085	0,008	0,004	<0,003	0,054	337	0,131
PG10M_90	7	<0,06	<0,004	0,004	<0,003	<0,004	1090	0,270
PG10M_90	8	<0,06	<0,004	<0,003	<0,003	<0,004	1020	0,105
PG10M_90	9	<0,06	0,039	0,007	<0,003	0,443	598	0,529
PG10M_90	10	0,071	0,056	0,010	<0,003	0,625	555	0,560
PSG10M_90	11	<0,06	<0,004	<0,003	<0,003	<0,004	702	0,112
PSG10M_90	12	<0,06	<0,004	0,004	<0,003	0,034	685	0,136

Les courbes synthétisant les résultats des essais de dissolution sélective sur les échantillons à base de pyrite mettent en évidence des zones de résistance à l'acidification plus large du fait de la multiplication des phases présentes et des réactions ayant lieu dans ces RMPC par rapport à ceux à base de quartz

(Figure 4.52). Pour les mélanges à base de CP10 seul, on compte trois zones de résistances à l'acidification. La première zone de faible intensité est centrée sur 12,3. Elle est due à la dissolution de la portlandite. D'intensité plus importante, la deuxième zone est centrée sur un pH de 10,3. Elle correspond probablement à la dissolution de l'ettringite et des CSH. La troisième zone d'intensité à peu près égale à la deuxième, se trouve vers 6,5 où les phases carbonatées se dissolvent. Entre les points #7 et #8 de l'échantillon PG10M\_90, on assiste à l'augmentation de la concentration en calcium, en aluminium et en magnésium. Par contre, on observe la baisse des concentrations en fer, silice et zinc. Dans le même échantillon, deux autres prélèvements ont été analysés, les points #9 et #10. Ils ont été choisis dans la zone autour de pH 6,5. Comme pour les points #3 et #4, on observe une sortie massive de calcium accompagnée de magnésium et manganèse (Tableau 4.4). Avec la dissolution des carbonates, apparaissent en solution des éléments chimiques comme l'arsenic, le bismuth, le cobalt, le nickel et le zinc. Il semble que les carbonates concentrent les métaux et métalloïdes dans leur structure.

Cependant, le vrai palier de début de dissolution de la phase porteuse de métaux se trouve plutôt entre les points d'analyse #8 et #9 à la fin de la dissolution des CSH et le début de celle des carbonates (Figure 4.52). Entre ces deux points, la concentration de zinc en solution passe de 0,105 à 0,529 mg/l alors qu'entre #9 et #10, elle ne fait qu'augmenter jusqu'à 0,560 mg/l. Entre les points #8 et #9, on observe le passage de la concentration en calcium de 3,6 à 8,9 g/l. Ce phénomène s'accompagne d'une sortie de magnésium dont la concentration est multipliée par 10, de manganèse et de silice. Les métaux qui apparaissent à ce moment là en solution sont le cadmium, le cobalt, le nickel et le zinc. Au même moment, la concentration en soufre est divisée par deux, de 1 à 0,6 g/l, et celle de l'aluminium diminue. Il est possible que les métaux soient portés par les carbonates et les CSH-MSH.



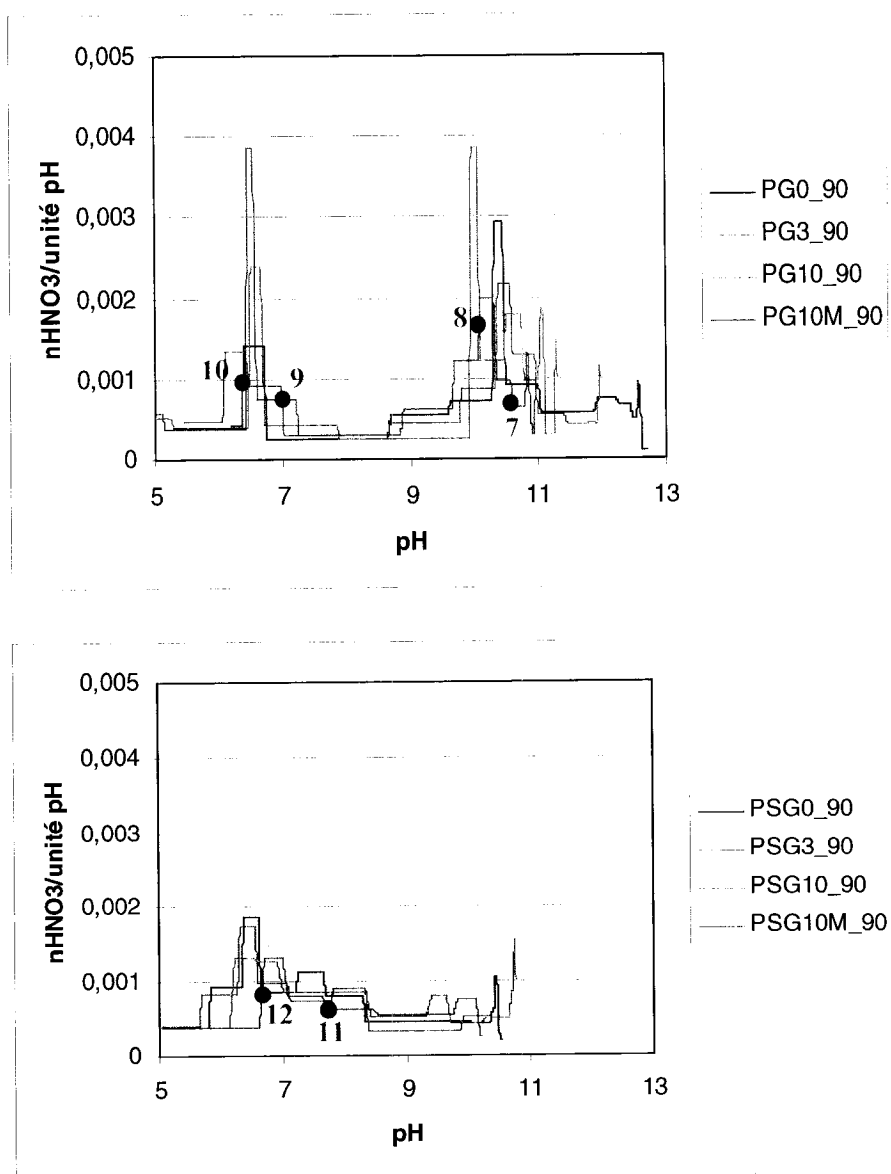


Figure 4.52 : Résultats de dissolution sélective pour les échantillons PG (en haut) et PSG (en bas) (les points symbolisent les prélèvements de solutions destinées à l'analyse élémentaire)

Enfin, entre les points #11 et #12 de l'échantillon PSG10M\_90 (Figure 4.52), se déroulent des dissolutions massives de phases contenant du calcium et du magnésium. Ils passent respectivement de 4,3 à 6,4 g/l et de 0,3 à 0,9 g/l. Ces relargages sont accompagnés par des sorties d'aluminium, de manganèse, de nickel, de silice et de zinc. Par contre, comme pour la zone entre les points #8 et #9, la teneur en soufre diminue. Dans cet échantillon, les métaux semblent aussi retenus en partie par les carbonates. Le cuivre est absent de toutes les solutions analysées. Soit il est porté par toutes les phases cimentaires en très faible quantité, soit la phase porteuse de cuivre se dissout à un pH plus faible que ceux atteints durant l'essai.

#### 4.4.4 Apport des méthodes de lixiviation et dissolution sélective pour atteindre les objectifs de cette étude

Les essais de lixiviation en colonnes percolées nous ont permis d'étudier le comportement à la lixiviation des RMPC et le mode de relargage du zinc, le cuivre restant fixé dans la matrice cimentaire. Cette méthode simulerait de façon relativement réaliste les conditions de mise en place sur le terrain. Cependant, vu la faible épaisseur de solide testé, les RMPC à base de pyrite se sont oxydés. De même, la quantité de phases cimentaires présentes dans les échantillons testés est faible donc les paliers de dissolution de ces espèces sont moins marqués. Les essais de dissolution sélective sont plus agressifs que ceux de lixiviation du fait de l'ajout de différentes concentrations d'acide dans les solutions. Cet ajout d'acide rend l'essai de dissolution sélective moins plausible en situation naturelle. De plus, l'ajout d'acide n'influerait pas que sur la réduction du potentiel de neutralisation comme dans le cas des TCLP (Batchelor, 1998). D'autres mécanismes seraient mis en jeu. Toutefois, cette méthode permet une bonne caractérisation minéralogique des matrices cimentaires.

Le mode de rétention du zinc déterminé par la lixiviation en mini-colonnes percolées impliquerait une phase sulfatée et les CSH-MSH. Les essais de dissolution sélective indiqueraient une rétention par les CSH-MSH et les carbonates. La rétention par les CSH-MSH est probable puisqu'elle peut être déduite des deux types d'essai et est étayée par la littérature. L'hypothétique rétention par les carbonates n'a pas pu être mise en évidence lors de la lixiviation puisque le pH est resté supérieur à 7 durant tout l'essai et pour tous les échantillons.

#### 4.4.5 Bilan sur le comportement en milieu aqueux des RMPC simulés

- ◆ Potentiel de neutralisation des RMPC simulés dû à la présence de liant  $\approx 50 \text{ kg CaCO}_3/\text{t}$ .

##### **Lixiviation en mini-colonnes percolées**

- ◆ pH basique durant tout l'essai pour tous les échantillons.
- ◆ Disparition de la portlandite, de l'ettringite et Afm.
- ◆ Jusqu'à 6 jours, lavage des éléments faiblement retenus ou des phases très soluble.
- ◆ Forte décalcification durant tout l'essai, perte continue de silice (à des faibles teneurs) et d'aluminium.
- ◆ Sorties de zinc à pH 9, accompagnée d'un relargage plus important d'aluminium, de magnésium, de calcium et de silice. Cela suppose que le zinc est incorporé dans les CSH-MSH.
- ◆ Sortie de zinc à 10 jours surtout pour les échantillons à base de liant CP10-laitier, accompagnée de sulfates. Cela implique une possibilité d'incorporation ou l'adsorption du zinc dans/sur une phase de type ettringite.
- ◆ Sortie de zinc à 80 jours dans l'échantillon PSG10M\_90 accompagné des mêmes éléments précités.
- ◆ Pas de relargage de cuivre.

##### **Dissolution sélective en solutions acidifiées**

- ◆ Mise en évidence de trois à quatre zones de résistance à l'acidification pour les mélanges à base de liant CP10 seul et deux pour ceux à base de liant CP10-laitier.

- ◆ Dissolution de la portlandite favorisant la précipitation d'autres phases : CSH, phases sulfatées et hydroxydes métalliques.
- ◆ Dissolution incongruente des CSH confirmée.
- ◆ Sortie de zinc accompagné par d'autres métaux à pH 6-7. Sortie massive simultanée de calcium, de silice et de magnésium (possibilité de rétention par les carbonates et les CSH-MSH).

## **Chapitre 5**

### **Discussion**

Des RMPC ont été simulés avec des minéraux très réactifs (pyrite) et peu réactifs (quartz) en les mélangeant avec deux types de liant et des eaux de chimies différentes. Dans ce projet, on a étudié leur minéralogie en fonction du curage et de leur recette respective. Benzaazoua et al. (2004a) ont déjà proposé un « scénario » pour expliquer les phénomènes d'hydratation des RMPC lorsque le liant est mis au contact avec l'eau de mélange dans des conditions de remblais miniers en pâte cimentée. D'après ces auteurs, dans le cas d'un RMPC, lors de la mise en contact du liant avec l'eau, on observe deux types de formation de phases cimentaires hydratées : une hydratation directe des grains solides du ciment et une précipitation des ions contenus dans l'eau des pores. Ce phénomène est causé par la grande proportion d'eau dans les RMPC qui favorise la mise en solution des éléments cimentaires. Puis, lorsque l'eau est consommée par hydratation des phases cimentaires et par évaporation, la sursaturation est maintenue et la précipitation de phases dans les pores du solide se poursuit, augmentant ainsi sa résistance. L'objectif de cette étude était de caractériser les phases cimentaires formées par ces deux mécanismes et leur évolution au cours du temps et en fonction de la concentration en sulfates et en métaux dans l'eau de mélange.

#### **5.1 Schématisation de la minéralogie des différents RMPC**

Les Figure 5.1 et Figure 5.2 schématisent les résultats et interprétations issus de cette étude en rendant compte de l'évolution de la minéralogie et des

vitesses de cimentation propres à chaque liant pour les RMPC témoin sans sulfates, ni métaux ajoutés avec l'eau de mélange. Lorsque des sulfates sont ajoutés à l'eau de mélange, on observe une diminution de la quantité de portlandite et une augmentation de celle de l'ettringite.

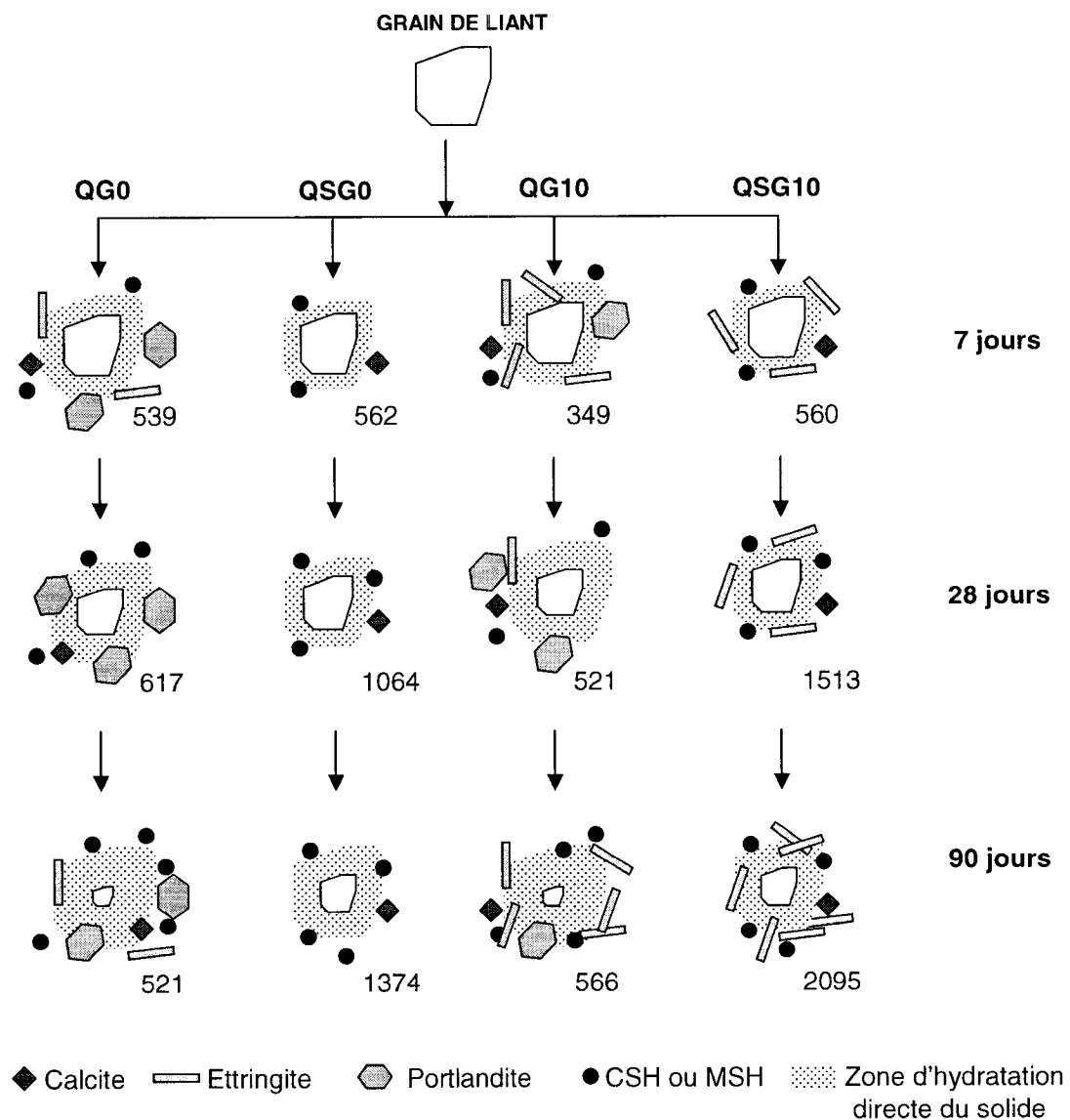


Figure 5.1 : Schéma de l'évolution de la minéralogie et UCS des remblais simulés à base de quartz en fonction du type de liant, de la chimie de l'eau de mélange et du temps de cure (la valeurs de l'UCS en kPa est inscrite en bas à droite de chaque représentation de mélange)

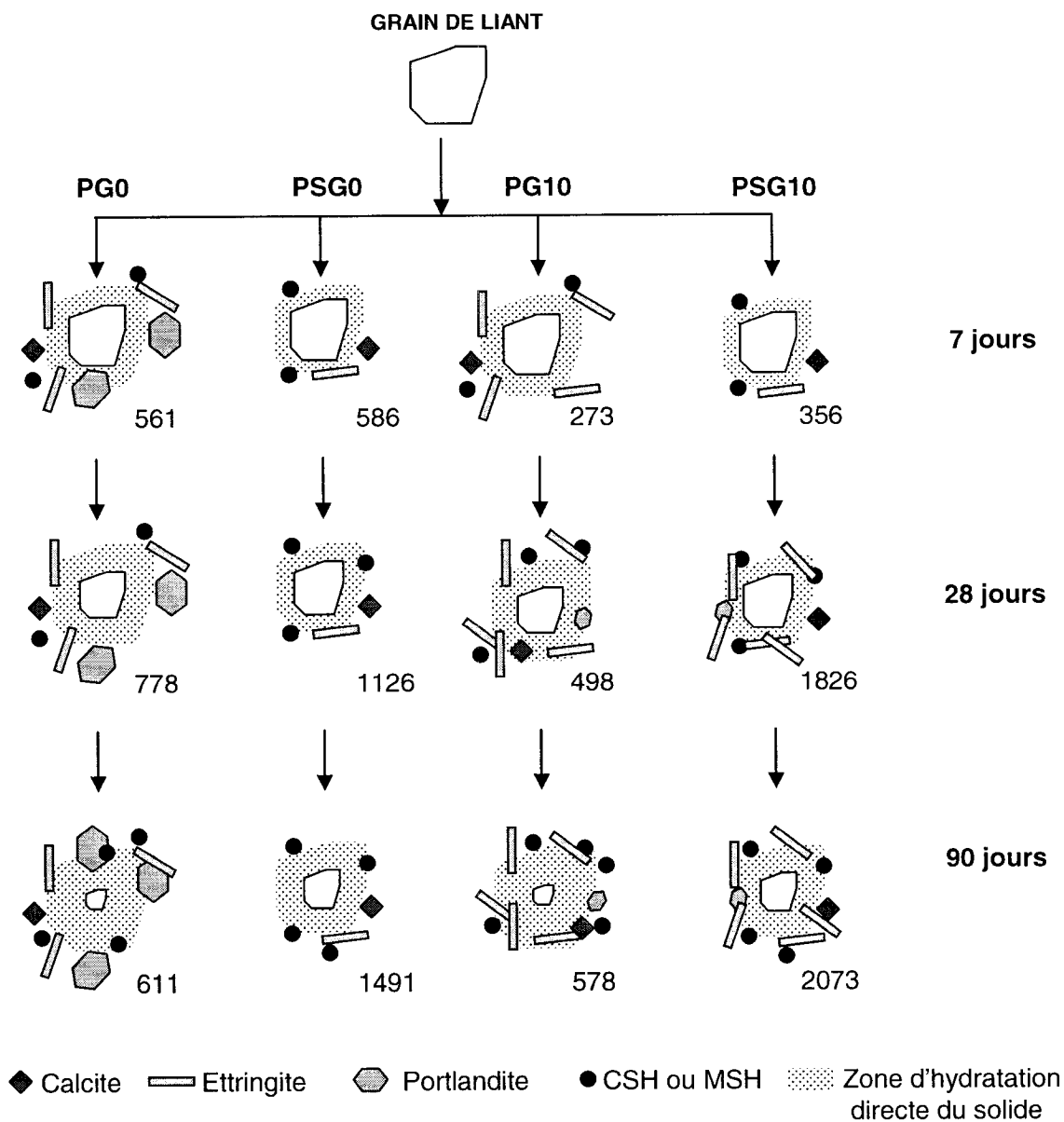


Figure 5.2 : Schéma de l'évolution de la minéralogie et UCS des remblais simulés à base de pyrite en fonction du type de liant, de la chimie de l'eau de mélange et du temps de cure (la valeurs de l'UCS en kPa est inscrite en bas à droite de chaque représentation de mélange)



## 5.2 Liens entre la minéralogie et la résistance mécanique

Il est possible de déduire des Figure 5.1 et Figure 5.2 que la résistance mécanique n'est pas fortement liée au développement de la portlandite. Par contre, la présence d'ettringite contribue à la résistance. Cela est mis en évidence dans les RMPC à base de liant CP10-laitier à eau de mélange à 10 g/l de sulfates qui produisent une quantité supérieure d'ettringite par rapport aux autres mélanges témoin sans sulfates et montrent des résistances mécaniques jusqu'à 1,5 fois supérieures. Lorsqu'on compare les compositions minéralogiques et les résistances mécaniques des mélanges PG10 et PSG10 à 90 jours de cure, on observe qu'ils ont une composition quasiment identique en portlandite et ettringite alors que la résistance mécanique est quatre fois supérieure pour le mélange PSG10 par rapport au mélange PG10. Ceci peut s'expliquer par le développement des phases MSH dont le réseau se superposerait à celui des CSH (Brew et Glasser 2005a). Les phases CSH et MSH ont été observées par Richardson (2004) au Microscope Électronique à Transmission. La structure nanométrique des CSH dans les mélanges à base de liant CP10 serait plutôt sous forme de filaments alors que les CSH-MSH des mélanges à base de liant CP10-laitier présentent une structure en forme de « feuille froissée », ce qui pourrait expliquer la meilleure résistance mécanique.

## 5.3 Autres remarques

D'autres remarques plus particulières peuvent être faites sur ce travail. L'échantillon QG3 est le seul où l'on observe une chute de résistance mécanique à 28 jours. Cette chute pourrait être causée par une attaque sulfatique. Cependant, cet échantillon présente une quantité très faible d'ettringite. Une des hypothèses peut être trouvée dans l'espace de croissance

de ce minéral. On observe un maximum de concentration en calcium et en aluminium dans l'eau des pores de cet échantillon à 28 jours et la quantité de portlandite ne semble pas baisser. Il y a peut-être eu dissolution de l'ettringite et reprécipitation des sulfates sous une forme de volume moins important, augmentant ainsi la porosité et la fragilité du matériau. L'hypothèse d'une fausse prise n'est pas non plus à écarter. Ce phénomène est aussi lié à la quasi disparition de l'ettringite à 28 jours pour les mélanges QG et QSG à faible concentration de sulfates ajoutés. L'ettringite primaire est formée de la réaction du gypse avec le  $C_3A$ . Puis elle va réagir avec le  $C_3A$  pour produire les monosulfoaluminates. Il est donc possible qu'elle disparaisse à 28 jours pour les échantillons dont l'eau de mélange contenait peu ou pas de sulfates. À 90 jours, un autre phénomène entrerait en jeu en produisant de l'ettringite secondaire.

La carbonatation par le  $CO_2$  de l'atmosphère est omniprésente dans tous les mélanges. Si elle a eu lieu dans tous les échantillons de cette étude, il ne reste qu'un phénomène marginal dans les chantiers souterrains du fait de la quasi saturation en eau du massif de remblai.

De même, on a assisté à l'oxydation de la pyrite durant le curage et le test de lixiviation en colonnes percolées. L'oxydation au cours du curage serait due à la petite taille du moule. Malgré le faible coefficient de diffusion de l'oxygène dans l'eau, l'oxygène contenu dans l'eau parvient tout de même à oxyder la pyrite. Cette situation correspondrait à une localisation du RMPC à la surface d'un chantier remblayé où l'oxydation de surface intervient. L'oxydation lors de la lixiviation est beaucoup plus importante. Elle est due à la désaturation de l'échantillon entre les cycles de lixiviation. Les lavages successifs séparés par des périodes de séchage activent l'oxydation. Là encore, cette situation correspondrait à un cas extrême à qui pourrait ressembler à ce qui se passe en

surface d'un chantier en condition non saturée. De plus, l'utilisation de pyrite pure pour simuler le résidu minier fortement sulfuré est peu réaliste. Il est rare d'être confronté dans l'industrie à un résidu tel que celui-ci. En réalité, le phénomène d'oxydation des résidus miniers sulfureux est beaucoup moins important.

L'étude de l'effet du dopage en métaux de l'eau de mélange a constitué un autre objectif de ce projet. Une eau dopée avec 3 et 5 ppm de cuivre et de zinc respectivement a été utilisée, ce qui représente dix fois la limite autorisée par la directive 019 sur les effluents miniers. Cependant le liant CP10 contenait déjà une quantité non négligeable de cuivre et de zinc. Ainsi les effets observés ne sont pas totalement imputables au dopage artificiel mais aussi à la présence préalable de métaux dans le liant CP10. La spéciation en cuivre et zinc n'a pas pu être clairement mise en évidence dans cette étude. Le cuivre est resté fixé dans la matrice cimentaire, ce qui est positif d'un point de vu environnemental. Pour ce qui est du zinc, lors de la lixiviation, il est relargué simultanément aux éléments constituant des CSH-MSH. Le zinc serait donc fixé aux CSH-MSH, peut être en remplacement de la silice dans les tétraèdres (Moulin, 1999). Toutefois, le relargage de zinc était de faible intensité pour un dispositif de lixiviation assez agressif, peu représentatif des conditions réelles de chantier.

Le fait d'avoir soustrait les fines de la granulométrie des résidus miniers simulés peut influencer sur le développement des phases cimentaires dans les pores du RMPC. Par exemple, l'ettringite peut cristalliser sous des formes différentes selon l'espace disponible entre les grains de résidus et cela influence la résistance mécanique qui en découle.

Les méthodes de caractérisation minéralogique possèdent chacune leur propre précision de mesure. Il est difficile de comparer les résultats obtenus par chacune d'elles de façon précise. Il est nécessaire de dégager des tendances pour chaque résultat de chaque méthode et de les confirmer en faisant des comparaisons avec les tendances issues des autres méthodes.

Les RMPC à base de liant CP10-laitier et à eau de mélange dopée en sulfates, en cuivre et en zinc présentent les meilleures résistances mécaniques. Toutefois, cette étude ne permet pas de déterminer si ce liant est le plus adapté pour la rétention des métaux. En effet, les métaux étant d'origines diverses (ciment, minéraux purs, eau de mélange dopée), il n'a pas été possible d'isoler et de comprendre le phénomène de rétention métallique par les phases cimentaires des RMPC.

## Chapitre 6

### Conclusions et perspectives

Cette étude comportait deux objectifs principaux. Dans un premier temps, la minéralogie des remblais miniers en pâte cimentés a été étudiée en fonction du type de liant, de la chimie du résidu et de celle de l'eau de mélange à l'aide de différents outils analytiques. Dans un second temps, l'étude comportement à la lixiviation du RMPC et la détermination des espèces fixatrices de métaux ont été réalisées à l'aide de la méthode de dissolution sélective. Pour ce faire, des recettes de RMPC ont été simulées en remplaçant les résidus miniers par des minéraux purs, du quartz ou de la pyrite. Deux types de liants ont été utilisés et quatre chimies différentes d'eaux de mélanges (la teneur en sulfates et en métaux étaient les variables).

Les tests de résistance mécanique ont montré que les mélanges à base de liant CP10-laitier présentaient une résistance supérieure à celle des mélanges à liant CP10 seul et la présence de métaux la fait augmenter davantage. La présence de sulfates fait baisser la résistance à court terme évoquant un effet inhibiteur de ces derniers sur les processus de cimentation. De façon générale, les mélanges à base de pyrite ont des résistances plus faibles que celles des mélanges à base de quartz et cela s'expliquerait par l'oxydation de la pyrite qui produit de l'acidité qui déstabiliserait certaines phases cimentaires responsables de la cohésion.

La chimie de l'eau des pores des pâtes fraîches après curage a été aussi étudiée. Dans les pâtes à base de quartz, les sulfates sont progressivement incorporés au solide (suite à des précipitations) jusqu'à 90 jours de cure alors que pour celles à base de pyrite, un surplus de sulfates se retrouve dans l'eau

des pores à 90 jours. Il faut souligner la contribution de l'oxydation de la pyrite. On retrouve peu de cuivre et de zinc en solution, ce qui laisse penser qu'ils sont bien fixés dans la matrice cimentaire.

La séparation par tamisage du résidu simulé afin d'isoler la fraction correspondant aux phases cimentaires a été efficace. En effet, le signal du résidu (quartz et pyrite) lors de la caractérisation ne masque pas le signal émanant des phases cimentaires, que ce soit durant l'analyse au MEB-EDS, celle au FTIR, au DRX ou à l'ATD-ATG. Ces quatre méthodes ont permis de mieux caractériser la minéralogie des RMPC en fonction de la recette à l'origine de leur mélange. La différence de vitesse d'hydratation entre les deux liants a été mise en évidence. Les phases cimentaires se développent plus rapidement dans les mélanges à base de liant CP10. En général, la quantité de phases cimentaires augmente avec le temps de cure et la teneur en sulfates de l'eau de mélange. Mais l'acidité produite par l'oxydation de la pyrite dissout une partie des phases cimentaires à 90 jours de cure. Les principaux minéraux en jeu sont la portlandite, l'ettringite, le gypse et les CSH et/ou MSH. La portlandite est caractéristique de l'hydratation des liants CP10. Elle est quasi absente dans les mélanges CP10-laitier du fait de la réaction pouzzolanique qui la consomme afin de produire des CSH-MSH. La proportion de la portlandite augmente avec le temps de cure mais diminue avec l'augmentation de la teneur en sulfates de l'eau de mélange. La quantité d'ettringite augmente avec le temps de cure et la quantité de sulfates de l'eau de mélange. Cette quantité atteint un palier pour les mélanges à base de pyrite. Pour ce qui est du gypse, il est difficile d'interpréter son évolution car il est présent en faible quantité dans tous les échantillons. D'autres phases ont été mises en évidence : l'hydrogrenat, des phases Afm, des hydroxydes de fer, des sulfates et des silicates d'alumine. Ces résultats en général sont accords avec ceux trouvés dans la littérature (Ouellet, 2006).

La lixiviation des huit échantillons de RMPC sélectionnés a consisté principalement à la dissolution des phases cimentaires. Au bout de 100 jours, le pH a demeuré basique autour de 9. On observe une décalcification massive tout au long de l'essai et la diminution progressive de la silice et de l'aluminium dans les solides. Le MEB a permis de constater que les RMPC post test présentent très peu de phases cimentaires résiduelles. Le cuivre n'est pas relargué lors de l'essai. Par contre, le zinc est mobilisé ponctuellement à 58 et 80 jours. Ces relargages sont associés à la dissolution de phases contenant de la silice, du calcium, du magnésium et de l'aluminium pour les mélanges à base de liant CP10-laitier. Le zinc est probablement associé à des phases de type CSH et MSH.

Lors des essais de dissolution sélective, les RMPC à base de liant CP10 seul montrent une résistance à l'acidification beaucoup plus importante que celle des mélanges à liant CP10-laitier (teneur en portlandite beaucoup plus faible). La dissolution de la portlandite favoriserait la précipitation de phases sulfatées et d'hydroxydes métalliques. Les CSH font l'objet d'une dissolution incongruente. Enfin, un relargage de zinc a pu être observé autour du pic de résistance à l'acidification à pH 6,5 en particulier pour l'échantillon PG10M\_90. Cette sortie de zinc s'accompagne d'un relargage massif de calcium et de magnésium. On peut poser l'hypothèse de la rétention du zinc par les carbonates de calcium ainsi que par les CSH-MSH. L'essai de dissolution sélective a permis de mettre en évidence la complexité des réactions de dissolution/précipitation des phases cimentaires hydratées. Dans l'état actuel de la méthode, il est probable que des phases se dissolvent et précipitent en même temps. Il s'agirait dans le futur d'affiner la méthode pour augmenter sa sélectivité.

Cette étude a permis de développer des approches nouvelles pour l'étude de la minéralogie des RMPC et de valider les résultats par l'utilisation de différentes méthodes qui se basent sur différentes technologies. Grâce à cette méthode, les phases cimentaires bien cristallisées et amorphes ont été identifiées et pour certaines, quantifiées. De plus, ce travail a permis d'émettre des hypothèses sur la rétention des métaux au sein de la matrice cimentaire des RMPC.

De nombreux paramètres ont dû être simplifiés pour atteindre les objectifs de l'étude. L'étude a été réalisée sur des résidus simulés, de minéralogie et granulométrie contrôlée. L'étape suivante à franchir serait d'appliquer ces méthodes d'analyse à des remblais miniers plus réalistes. La minéralogie des résidus miniers réels et des phases cimentaires présentes dans les RMPC est trop complexe pour être étudiée sans simplification.

Il s'agirait de même de réaliser ce type d'étude pour d'autres recettes mettant en jeu d'autres liants (cendres volants, CP50, etc.).

Enfin, la quantité d'éléments métalliques ajoutés dans l'eau de mélanges pour certaines recettes n'a pas été suffisante par rapport à la quantité de métaux déjà présents dans les liants initialement pour engendrer des effets distincts notables. D'une part, les quantités de métaux ajoutés doivent être adaptées et d'autre part, il serait préférable d'utiliser des liants ne présentant pas de contamination métallique.



## Références

- AL-ANSARY M.S. et AL-TABBAA A. 2004. *Solidification / stabilisation of synthetic north sea drill cuttings containing oil and chlorides*, Proceedings of the international RILEM conference on the use of recycled materials in buildings and structures, Barcelona, November, Vol. 2, pp 833-842.
- ARANDIGOYEN A., BICER-SIMSIR B., ALVAREZ J.I. et LANGE D.A., 2005. *Variation of microstructure with carbonation in lime and blended pastes*, Applied Surface Science.
- ASAVAPISIT S., FOWLER G. et CHEESMAN C.R. 1997. *Solution chemistry during cement hydration in the presence of metal hydroxide wastes*, Cement and Concrete Research, Vol. 27, N°8, pp. 1249-1260.
- ASTM C39. *Standard test method for compressive strength of cylindrical concrete specimens*, Annual Book of American Standard of Testing Materials Standards, 2002, Rev. 3.
- BATCHELOR B. 1998. Leach models for contaminants immobilized by pH-dependent mechanisms, Environmental Sci. Technol., 32 (1998) pp. 1721-1726.
- BELEM T., BENZAAZOUA M. et BUSSIÈRE B. 2000. *Mechanical behaviour of cemented paste backfill*, CGS conference "Geotechnical Engineering at the dawn of the third millennium", 15-18 october 2000, Montréal, Vol. 1, pp. 373-380.
- BELEM T., BUSSIÈRE, B. et BENZAAZOUA, M. 2001. *The effect of microstructural evolution on the physical properties of paste backfill*, Tailings and Mine Waste 01, 2001 Balkema, Rotterdam, ISBN 905809 182, pp. 365-374.
- BENARD A. 2003. *Le plomb et le chrome dans les ciments : spéciation et modélisation du transfert au cours de la lixiviation*, thèse de l'Université de droit, d'économie et des sciences de Marseille, 296 p.

- BENZA AZOUA M. 1996. *Caractérisation physico-chimique et minéralogique de produits miniers sulfurés en vue de la réduction de leur toxicité et de leur valorisation*, thèse de l'Institut National Polytechnique de Lorraine, Nancy, 267 p.
- BENZA AZOUA M. 2005. *Chimie des remblais* – Note de cours, Remblais Miniers, Cours #2, Université du Québec en Abitibi-Témiscamingue.
- BENZA AZOUA M., OUELLET J., SERVANT S., NEWMAN P. et VERBURG R. 1999. *Cementious backfil with high sulfur content : Physical, chemical and mineralogical characterization*, Cement and Concrete Research 29 (1999) pp 719-725.
- BENZA AZOUA M., BELEM T. et JOLETTE D. 2000. Investigation de la stabilité chimique et son impact sur la qualité des remblais miniers cimentés, IRSST Report R-260, ISBN 2-551-20431-3, 158 p.
- BENZA AZOUA M., BELEM T. et BUSSIERE B. 2002. *Chemical factors that influence the performance of mine sulphidic paste backfill*, Cement and Concrete Research 32 (2002) 1133-1144.
- BENZA AZOUA M., FALL M. et OUELLET S. 2003. *Étude pluridisciplinaire visant à mettre au point un outil expert pour la prédiction du comportement des remblais en pâte*, IRSST Research Project 099-085, Final Report, 187 p.
- BENZA AZOUA M., FALL M. et BELEM T. 2004a. *A contribution to understanding the hardening process of cemented pastefill*, Minerals Engineering 17, 2004, pp. 141-152.
- BENZA AZOUA M., MARION M., PICQUET I. et BUSSIERE B. 2004b. *The use of pastefill as a solidification and stabilization process for the control of acid mine drainage*, minerals Engineering 17 (2004) 233-243.
- BENZA AZOUA M., FISET J.F., BUSSIERE B., VILLENEUVE M. and PLANTE B. 2005. *Sludge recycling within cemented paste backfill : Study of the mechanical and leachability properties*, Minerals Engineering 19 (2006) 420–432.

- BONHOURE I. BAUR I., WIELAND E., JOHNSON C. A. et SCHEIDEGGER A.M. 2006. *Uptake of Se(IV/VI) oxyanions by hardened cement paste and cement minerals: An X-ray absorption spectroscopy study*, Cement and Concrete Research, Volume 36, Issue 1, January 2006, Pages 91-98.
- BOTTA D., DOTELLI G., BIANCARDI R. PELOSATO R. and SORA I.N. 2004. *Cement-clay pastes for stabilization/solidification of 2-chloroaniline*, Waste Management 24 (2004) pp 207-216.
- BREW D.R.M. and GLASSER F.P. 2005a. *The magnesia-silica gel phase in slag cements : alkali (K,Cs) sorption potential of synthetic gels*, Cement and Concrete Research 35 (2005) pp 77-83.
- BREW D.R.M. and GLASSER F.P. 2005b. *Synthesis and characterisation of magnesium silicate hydrate gels*, Cement and Concrete Research 35 (2005) pp 85-98.
- BROLL N. 1996. Caractérisation de solides cristallisés par diffraction X, Techniques de l'ingénieur, Analyse et caractérisation, 1996, vol. 4, noP1080, pp. 1-16.
- CARUCCIO F.T. 1967. *An evaluation of factors influencing acid mine drainage production from various strata of the Allegheny Group and the groundwater interactions in selected areas of Western Pennsylvania*. Ph.D. Thesis, The Pennsylvania State University, State College, Pennsylvania, USA.
- CARUCCIO F.T. 1968. *An evaluation of factors influencing acid mine drainage and the groundwater interactions in selected areas of Western Pennsylvania*. Proceedings of the second symposium on Coal Mine Drainage research ; Bituminous Coal Research, Monroeville, P.A. 107-151.
- CAYOUEITE J. 2003. *Optimization of the paste backfill plant at Louvicourt mine*, CIM Bulletin, Canadian Institute of Mining, November/December, 51-57.
- CHATAIN V, SANCHEZ F., BAYARD R., MOSZKOWICZ P. et GOUDRON R. 2005. *Effect of experimentally induced reducing conditions on the mobility of arsenic from a mining soil*, Journal of Hazardous Materials B122 (2005) 119-128.

- CONNER J.R. et HOFFNER S.L. 1998. *The history of Stabilization/Solidification Technology*, Environmental Science and Technology 28 (4) pp 325-396.
- CRUZ R., MÉNDEZ B.A., MONROY M. et GONZALEZ I. 2001. *Cyclic voltametry applied to evaluate reactivity in sulphide mining residues*, Applied Geochemistry, 16, pp. 1631-1640.
- DERMATAS D. et MENG X. 2003. *Utilization of fly ash for stabilization/solidification of heavy metal contaminated soils*, Engineering Geology, Volume 70, Issues 3-4, November 2003, pp 377-394.
- DIET J-N., MOSZCOWICZ P. et SORRENTINO D. 1998. *Behaviour of ordinary Portland cement during the stabilization/solidification of synthetic heavy metal sludge: macroscopic and microscopic aspects*, Waste Management 18 (1998) pp 17-24.
- DWECK J., BUCHLER P. M., VIEIRA COELHO A. C. et CARTLEDGE F. K. 2000. *Hydration of a Portland cement blended with calcium carbonate*, Elsevier Science Ltd, Thermochemica Acta 346, 2000, pp. 105-113.
- FAMY C., SCRIVENER K.L., ATKINSON A. et BROUGH A.R. 2002. *Effects of an early or late heat treatment on the microstructure and composition of inner C-S-H products of Portland cement mortars*, Pergamon, Cement and Concrete Research 32, pp. 269-278.
- FARCAS F. et TOUZÉ P. 2001. *La spectrométrie infrarouge à transformée de Fourier, une méthode intéressante pour la caractérisation des ciments*, Bulletin des Laboratoires des Ponts et Chaussées – 230 – réf. 4350 – pp. 77-88.
- FARMER, V.C. (1974). *The infrared spectra of minerals*, edited by V.C. FARMER, Department of Spectrochemistry, The Macaulay Institute for Soil Research, Mineralogical Society, Monograph, 539 p.
- FENG X., GARBOCZI E.J., BENTZ D.P., STUNTZMAN P.E., MASON T.O. 2004. *Estimation of the degree of hydration of blended cement pastes by a scanning electron microscope point-counting procedure*, Cement and Concrete Research 34 (2004) 1787-1793.

- FRIED E. 2004. Approche *pluridisciplinaire de l'étude du phénomène d'hydratation au sein d'un remblai minier en pâte cimenté*, rapport interne de l'Unité de Recherche et Service en Technologie Minérale, Rouyn-Noranda, Québec, 130 p.
- GARCIA R., MOINELO S.R. 1991. *Pyrolitic desulfurization of some high sulfur coals*, Energy & Fuels, 1991, 5, pp582-586.
- GERVAIS C. 1999. *Évaluation environnementale des perspectives de valorisation en BTP de scories de première fusion de plomb et de zinc*, thèse de l'Institut National des Sciences Appliquées de Lyon, 218p.
- GLASS G.K. et BUENFELD N.R. 1999. *Differential acid neutralisation analysis*, Cement and Concrete Research 29 (1999) pp 1681-1684.
- GLASS G.K., REDDY B. et BUENFELD 2000. *Corrosion inhibition in concrete arising from its acid neutralisation capacity*, Corrosion Science 42 (2000) pp 1587-1598.
- GODBOUT J. 2005. *Évolution des propriétés hydriques des remblais miniers cimentés en pâte durant le curage*, mémoire de maîtrise de l'École Polytechnique de Montréal, 190 p.
- HALIM C.E., AMAL R., BEYDOUN D. SCOTT J.A. et LOW G. 2004. *Implications of the structure of cementitious wastes containing Pb(II), Cd(II), As(V), and Cr(VI) on the leaching of metals*, Cement and concrete Research 34 (2004), pp1093-1102.
- HILLS C.D., SWEENEY R.E.H. et BUENFELD R.N. 1999. *Microstructural study of carbonated cement-solidified synthetic heavy metal waste*, Waste management 19 (1999) pp. 325-331.
- HU H., CHEN Q., YIN Z. et ZHANG P. 2003. *Thermal behaviour of mechanically activated pyrites by thermogravimetry (TG)*, Thermochemica Acta 398 (2003) 233-240.
- IMYIM A. 2000. *Méthodologie d'évaluation environnementale des déchets stabilisés/solidifiés par liants hydrauliques*, thèse de l'Institut National des Sciences Appliquées de Lyon, 181 p.

- KESIMAL A., YILMAZ E., ERCIKDI B., ALP I. DEVECI H. 2005. *Effect of properties of tailings and binder on the short and long term strength and stability of cemented paste backfill*, Materials Letters 59 (2005) 3703-3709.
- KIRPICHCHIKOVA T.A., MANCEAU A, SPADINI L., PANFILI F. MARCUS M.A. et JACQUET T. 2006. *Speciation and solubility of heavy metals in contaminated soil using X-Ray microfluorescence, EXAFS spectroscopy, chemical extraction, and thermodynamic modeling*, Geochimica et Cosmochimica Acta 70 (2006) 2163-2190.
- KLEINMANN R.L.P., CRERAR D.A., PACELLI R.R. 1981. *Biogeochemistry of acid mine drainage and a method to control acid formation*, Mining Engineering, March 1981, 300-304.
- KLICH I., BATCHELOR B., WILDING L.P. et DREES L.R. 1999. *Mineralogical alterations that affect the durability and metals containment of aged solidified and stabilized wastes*, Cement and Concrete Research 29 (1999) 1433-1440.
- KLOVER, K. 1998. *Setting and hardening of gypsum-portland cement-silica fume blends, part 2: early strength, DTA, XRD and SEM observations*, Elsevier Science Ltd, Cement and Concrete Research, Vol. 28, No 4, pp. 523-531.
- KWONG, J. Y.T. (2004). Chemical Stability of two tailings backfill materials with two types of binders. The 8th International Symposium on Mining with Backfill, Minefill 2004, 19-21 September, Beijing, pp 220-223.
- LAMBERT J.M. JR, SMKOVICH G., WALKER P.L. J.R. 1998. *The kinetics and mechanism of the pyrite to pyrrhotite transformation*, Metallurgical and materials transactions, Vol. 29B, April 1998-385.
- LANGE L.C., HILLS C. et POOLE A.B. 1997. *Effect of carbonation on properties of blended and non-blended cement solidified waste forms*, Journal of Hazardous Materials 52 (1997) pp 193-212.

- LANGE L.C., HILLS C. et POOLE A.B. 1997b. The effect of accelerated carbonation on the properties of cement-solidified waste forms, *Waste Management*, Vol. 18, N°8, pp 757-763.
- LAWRENCE R.W. et WANG Y. 1997. Determination of neutralisation potential in the prediction of acid rock drainage, *Proc. 4<sup>th</sup> ICARD*, Vancouver, BC, pp 449-464.
- LEE J.F., BAJT S., CLARK S.B., LAMBLE G.M., LANGTON C.A. et OJI L. 1995. *Chromium speciation in hazardous, cement-based waste forms*, *Physica B* 208&209 (1995) pp. 577-578.
- LE ROUX K. 2004. In situ properties and liquefaction potential of cemented paste backfill, Ph.D. Thesis, University of Toronto, Canada, 271 p.
- LE SAOÛT G., LÉCOLIER É., RIVEREAU A. et ZANNI H. 2004. *Study of oilwell cements by solid-state NMR*, *C. R. Chimie* 7 (2004) pp 383–388.
- LEVENS, R.L., MARCY, A.D. et BOLDT, C.M.K. (1996). *Environmental Impacts of Cemented Mine Waste Backfill*, RI 9599, United States Bureau of Mines, 23 p.
- LI X.D., ZHANG Y.M., POON C.S. et LO I.M.C. 2001. *Study of zinc in cementitious material stabilised/solidified wastes by sequential chemical extraction and microstructural analysis*, *Chemical Speciation and Bioavailability* (2001), 13(1).
- MANCEAU A., MARCUS M.A., TAMURA, N. (2002) *Quantitative speciation of heavy metals in soils and sediments by synchrotron X-ray techniques*. In *Applications of Synchrotron Radiation in Low-Temperature Geochemistry and Environmental Science*, P. Fenter, M. Rivers, N.C. Sturchio, S. Sutton Eds. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, Mineralogical Society of America, Washington, DC., vol. 49, 341-428.
- MÉDUCIN F., NOIK C., RIVEREAU A. HAMEL G. et ZANNI H. 2001. *Oilwell cements : NMR contribution to establish the phase diagram pressure/temperature of the mixture H<sub>2</sub>O / Ca<sub>3</sub>SiO<sub>5</sub>*, *Acad. Sci. Paris, Chimie / Chemistry* 4 (2001) pp 801–804.

- MERMILLOD-BLONDIN R. 2003. *Chimie des surfaces et flottation des sulfures, Application à la caractérisation des sulfures de rejets miniers*, Rapport de cours : Problème spécifique de Génie minéral (GML6904), École Polytechnique de Montréal, 52 p.
- MORIN K.A. et HUTT N.M. 2000. Lessons learned from long-term and large-batch humidity Cells, 5th ICARD, Denver, 1 : 661-671.
- MOUDLIOU E. 2000. *Cinétiques et mécanismes de relargage des métaux lourds présents en traces dans les matrices cimentaires*, thèse de l'Université d'Orléans, 218 p.
- MOULIN I. 1999. *Spéciation du plomb, du zinc, du chrome (III) et (VI) dans les hydrates de ciment*, Thèse de doctorat, Université d'Aix-Marseille 3, Aix-en province.
- MOULIN I., STONE W.E.E., SANZ J., BOTTERO J-Y. MOSNIER F. et HEAHNEL C. 1999. *Lead and Zinc Retention during Hydration of Tri-Calcium Silicate: A Study by Sorption Isotherms and  $^{29}\text{Si}$  Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy*. Langmuir, 15 pp 2829-2835.
- MURGIER S., ZANNI H. et GOUVENOT D. 2004. *Blast furnace slag cement: a  $^{29}\text{Si}$  and  $^{27}\text{Al}$  NMR study*, C. R. Chimie 7 (2004) pp 389–394
- NEALL F. B. 1980. *Modeling the long term chemical evolution of cement-groundwater systems*, Mat. Res. Soc. Symp. Proc. 1996, Vol. 412, pp. 483-490. (Dans : GERVAIS, C. (1999). *Évaluation environnementale des perspectives de valorisation en BTP de scories de première fusion de plomb et de zinc*, thèse de l'Institut des Sciences Appliquées de Lyon, 218 p.)
- NISHIKAWA T., SUZUKI K., ITO K., SATO K. et TAKABE T. 1992. *Decomposition of synthesised ettringite by carbonation*, Cement and Concrete Research Vol. 27, N°7, pp 995-1007.
- OLMO I.F., CHACON E. et IRABIEN A. 2001. *Influence of lead, zinc, iron (III) and chromium (III) oxides on the setting time and strength development of Portland cement*, Cement and Concrete Research 31 (2001) pp 1213–1219.



- OUELLET S., BUSSIÈRE, B., BENZAAZOUA, M. et AUBERTIN, M. 2003. *Sulphide reactivity within cemented paste packfill : oxygen consumption test results*, The 56<sup>th</sup> Annual Canadian Geotechnical Conference and 4<sup>th</sup> Joint IAH-CNC/CGS Conference, Winnipeg, Manitoba, Canada, Septembre 28<sup>th</sup> to October 1<sup>st</sup>, 2003.
- OUELLET S., BUSSIÈRE, B., BENZAAZOUA, M., AUBERTIN, M. et BELEM T. 2004. *Effect of binder type and mixing water chemistry on microstructural evolution of cemented paste backfill*, The 57<sup>th</sup> Annual Canadian Geotechnical Conference and 5<sup>th</sup> Joint IAH-CNC/CGS Conference, Winnipeg, Manitoba, Canada, 2004, 8p.
- OUELLET S. BUSSIERE B., MBONIMPA M., BENZAAZOUA M. et AUBERTIN M. 2005. *Reactivity and mineralogical evolution of an underground mine sulphidic cemented paste backfill*. Minerals Engineering xxx (2005) xxx–xxx, 13p.
- OUELLET S. 2006. *Caractérisation minéralogique, évolution microstructurale et comportement environnemental de remblais miniers cimentés en pâte*, thèse de l'Université du Québec en Abitibi-Témiscamingue, Rouyn-Noranda, 266 p.
- OUKI S.K. et HILLS C.D. 2002. *Microstructure of Portland cement pastes containing metal nitrate salts*, Waste Management 22 (2002) 147–151
- PICQUET I. 1995. *Techniques de stabilisation physicochimique à base de liants hydrauliques appliquées aux résidus miniers sulfurés et arséniés*, Thèse de doctorat de l'INPL, Vandoeuvre-les-Nancy, France.
- POLETTINI A., POMI R., SIRINI P. et TESTA F. 2001. *Properties of Portland cement – stabilised MSWI fly ashes*, Journal of Hazardous Materials B88 (2001) pp.1236138.
- POMIÈS M.P., LEQUEUX N., BOCH P. 2001a. *Speciation of cadmium in cement Part I. Cd<sup>2+</sup> uptake by CSH*, Cement and Concrete Research 31 (2001) pp.563-569.
- POMIÈS M.P., LEQUEUX N., BOCH P. 2001B. *Speciation of cadmium in cement Part II. C<sub>3</sub>S hydration with Cd<sup>2+</sup> solution*, Cement and Concrete Research 31 (2001) pp.571-576.

- POON C.S. et LIO K.W. 1997. *Original contribution The limitation of the Toxicity Characteristics Leaching Procedure for evaluating cement based stabilized/solidified waste forms*, Waste Management 17 (1997) 115-123.
- PORTENEUVE C., ZANNI H., KORB J.P. et PETIT D. 2001. *Water leaching of high and ultra high performance concrete : a nuclear magnetic resonance study*, C. R. Acad. Sci. Paris, Chimie/Chemistry 4 (2001) pp.809-814.
- POTTS P.J. 1987. *A handbook of silicate rock analysis*, Glasgow : Blackie & Son Limited, Chapman and Hall, New York, 622 p.
- POWERS T.C. 1958. *The physical structure and engineering properties of concrete*, Research and Development Laboratories of the Portland Cement Association, Bulletin 90, 28p.
- QUIAN G., SUN D.D. et TAY J.H. 2003. *Characterization of mercury- and zinc-doped alkali-activated slag matrix Part II. Zinc*, Cement and Concrete Research 33 (2003) pp 1257–1262
- RAMACHANDRAN V.S. et BEAUDOIN J.J. 2001. *Handbook of Analytical Technique in Concrete Science and Technology*, ChemTec Publishing, 985 p.
- RAMLOCHAN T., GRABINSKY M. W. et HOOTON R. D. 2004. *Microstructural and chemical investigations of cemented paste backfills*, Department of Civil Engineering internal report, University of Toronto, CANADA.
- RICHARDSON I.G. 2004. *Tobermorite/jennite- and tobermorite/calcium hydroxide-based models for the structure of C-S-H : applicability to hardened pastes of tricalcium silicate,  $\beta$ -dicalcium silicate, Portland cement, and blends of Portland cement with blast-furnace slag, metakaolin, or silica fume*, Cem. Concr. Res., 34 pp1733-1777.
- RIETVELD H. 1969. *A Profile Refinement Method for Nuclear and Magnetic Structures*, J. Appl. Cryst. (1969). 2, 65-71.
- ROSE J., MOULIN I., HAZEMANN J-L., MASION A., BERTSCH P. M., BOTTERO J-Y., MOSNIER F., HAEHNEL C. 2000. *X-ray absorption spectroscopy study of immobilization*

*processes for heavy metals in calcium silicate hydrates : 1. Case of Lead*, Langmuir 16, pp 9000-9006.

SAUZÉAT E. 1998. *Composition et microstructure des Bétons de Poudres Réactives. Effets des traitements thermiques et du traitement compressif*, thèse de l'Institut National Polytechnique de Lorraine, Nancy, 286 p.

SCRIVENER K.L. 2004. *Backscattered electron imaging of cementitious microstructures : understanding and quantification*, Elsevier Science Ltd, Cement & Composites.

SOBEK A.A., SCHULLER W.A., FREEMAN J.R. et SMITH R.M. 1978. *Field and Laboratory Methods Applicable to Overburdens and Minesoils*, EPA-600/2-78-054.

STEPHAN D., MALLMANN R., KNÖFEL D. et HÄRDTL R. 1999. *High intakes of Cr, Ni, and Zn in clinker Part II. Influence on the hydration properties*, Cement and Concrete Research 29 (1999) 1959–1967.

TAYLOR H. F. W. 1990. *Cement Chemistry*, Academic Press, Harcourt Brace Jovanovich Publishers, London, 475 p.

VAN DER MAREL H.W. et BEUTELSPACHER H. 1976. *Atlas of Infrared Spectroscopy of Clay Minerals and their Admixtures*, Elsevier Scientific Publishing Compagny.

VAN GERVEN T., VAN BAELEN D., DUTRÉ V. et VANDECASTEELE C. 2003. *Influence of carbonation and carbonation methods on leaching of metals from mortars*, Cement and Concrete Research.

VEDALAKSHMI R., SUNDARA RAJ A., SRINIVASAN S. et GANESH BABU K. 2003. *Quantification of hydrated cement products of blended cements in low and medium strength concrete using TG and DTA technique*, Elsevier Science Ltd, Thermochemica Acta 407, 2003, pp. 49-60.

VILLENEUVE M. 2004. *Évaluation du comportement géochimique à long terme de rejets miniers à faible potentiel de génération d'acide à l'aide d'essais cinétiques*, mémoire de maîtrise de l'École Polytechnique de Montréal, 288 p.

YU Q, NAGATAKI S., LIN J., SAEKI T., HISADA M. 2005. *The leachability of heavy metals in hardened fly ash cement and cement-solidified fly ash*, Cement and Concrete Research 35 (2005) 1056-1063.

**Sites web :**

[www.webmineral.com](http://www.webmineral.com)

[http://www.esrf.fr/exp\\_facilities/BM30B/Sub-Systems/XAS-Station/EXAFS/EXAFS.html](http://www.esrf.fr/exp_facilities/BM30B/Sub-Systems/XAS-Station/EXAFS/EXAFS.html)

**Un cédérom accompagne ce  
mémoire de maîtrise**

**Toute personne intéressée à se le  
procurer doit contacter :**

**An accompanying CD-ROM is  
included with the original thesis.**

**To obtain a copy of the CD-ROM,  
please contact :**

**École Polytechnique de Montréal**

**Service du prêt entre bibliothèques**

**B.P. 6079, Succursale Centre-Ville**

**Montréal, Québec H3C 3A7**

**Canada**

**Tél. : (514) 340-4846**

**Télec./Fax : (514) 340-4026**